

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-5228

⑫ Int. Cl.³
B 29 D 7/24
7/02識別記号
厅内整理番号
7215-4F⑬ 公開 昭和58年(1983)1月12日
発明の数 5
審査請求 未請求

(全 37 頁)

⑭ 高強力、高モジュラスの結晶性熱可塑物品の
製造方法及び新規製品なる繊維ス・ボンド・ロード16
ダサン・シリル・プレボーセツ
ク

⑮ 特願 昭57-73297

アメリカ合衆国ニュージャージ
一州07960モーリスタウン・ハ
ウイツチ・ロード21

⑯ 出願 昭57(1982)4月30日

⑰ 出願人 アライド・コーポレーション
アメリカ合衆国ニュージャージ
一州モーリス・カウンティ・モ
ーリス・タウンシップ・コロン
ビア・ロード・アンド・パーク
・アベニュー(番地なし)
⑱ 発明者 シエルドン・カバツシユ
アメリカ合衆国ニュージャージ
一州07981ホイツバニー・ノー
⑲ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書

1.【発明の名称】

高強力、高モジュラスの結晶性熱可塑物品の製
造方法及び新規製品なる繊維c) 孔の近辺の下流にて溶液液をゴム状グル
形成濃度以下の第2濃度に冷却し、実質的に不定
長の第1溶剤含有グルを形成すること、

2.【特許請求の範囲】

1.) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオ
キシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フタビ
ニリデン)及びポリ(4-メチルベンゼン-1)
からなる群から選択される熱可塑性重合物を、
第1の非揮発性溶剤中に、第1溶剤単位重量より
の重合物重量にて表現される第1濃度に溶解させ
て溶液を形成し、その前記熱可塑性重合物の重
量平均分子量が 7×10^4 乃至 71×10^4 、骨格炭素
であり且つ前記熱可塑性重合物の第1濃度にかけ
る前記第1溶剤での溶解度が少くとも前記の第1
濃度であること、

4) 被第1溶剤含有グルを、第2の揮発性溶
剤にて、第2溶剤含有グルを形成する十分な時間
振搗させて抽出し、その無第2溶剤含有グルが第
1溶剤を実質的に含有せず且つ実質的に不定長で
あること、

5) 前記の溶剤を孔から押出し、その前記配
布液の濃度は孔の上流にて所記第1濃度以上であ
り且つ前記溶剤は孔の上流及び下流の双方に於て
実質的に第1濃度にあること、

5) 第2溶剤含有グルを乾燥し、第1及び
第2溶剤を含有せぬ実質的に不定長のヤセログル
を形成すること、及び

- (i) (ii) 第1溶剤含有グル、
- (iii) 第2溶剤含有グル、及び
ヤセログル
- の少くとも1つを、全延伸比が、
- (i) ポリエチレンの場合には、強力が少く
とも $2.0 g / \text{デニール}$ 且つモジュラスが少くとも
 $6.00 g / \text{デニール}$ となるのに十分な延伸比、
- (ii) ポリプロピレンの場合には、強力が少
くとも $1.0 g / \text{デニール}$ 且つモジュラスが少くとも

も180g/デニールとなるのに十分な延伸比、及び
熱ボリオキシメレン、ポリブチene-1、
ポリ(フッ化ビニリデン)又はポリ(4-メチル
ベンチene-1)の場合には少くとも1:1なる
延伸比にて延伸すること。

の延伸工程からなら、実質的に不定長の高強度、高
モジュラスの熱可塑性形状物品を製造する方法。

2. 前記の孔の断面が實質的に円形であり、前
記第1層用含有グル及び第2層用含有グルが少
くとも1部であり、前記含有グルがセログル
酸様であり、且つ、前記の熱可塑性物品が繊維で
ある等許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記第1温度が150℃乃至250℃であ
り、前記第2温度が-40℃乃至40℃であり、
前記第1温度から前記第2温度への冷却速度が少
くとも50℃/分であり、且つ、前記第1層用が
炭化水素である等許請求の範囲第1項又は第2項
に記載の方法。

4. 前記第1層用の蒸気圧が前記第1温度で
20kPa未満であり、前記第2層用が非引火性且

つ80℃未満の常圧沸点を有する、等許請求の範
囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。

5. 前記第2層用の常圧沸点が50℃未満であ
る、等許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか
に記載の方法。

6. 前記の延伸工程(D)を少くとも2段で行なう
等許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記
載の方法。

7. 热可塑性高分子物がポリエチレンであり、
且つ延伸の少くとも1部を120℃乃至160℃
の温度にて行なう、等許請求の範囲第1項乃至第
6項のいずれかに記載の方法。

8. 延伸を少くとも2段で行ない、最終段を
135℃乃至150℃の温度にて行なう、等許請
求の範囲第7項に記載の方法。

9. 重量平均分子量が少くとも5000000
であり、且つ、少くとも20g/デニールの強力、
少くとも500g/デニールの引張りモジュラス、
5%以下のターピング(2.3℃にて50日間にわ
たる破断荷重の10%での測定値)、10%未満

の低孔率及び少くとも147℃の融点を有する、
実質的に不定長のポリエチレン繊維。

10. 強力が少くとも50g/デニールで、引張
りモジュラスが少くとも1000g/デニールで
ある、等許請求の範囲第9項に記載のポリエチ
レン繊維。

11. 引張りモジュラスが少くとも1600g/
デニールである等許請求の範囲第9項又は第10
項に記載のポリエチレン繊維。

12. 引張りモジュラスが少くとも2000g/
デニールである等許請求の範囲第11項に記載の
ポリエチレン繊維。

13. 重量平均分子量が2000000乃至
8000000である等許請求の範囲第9項、第10
項、第11項又は第12項に記載のポリエチレン
繊維。

14. 重量平均分子量が少くとも1000000であ
り、且つ、少くとも1600g/デニールの引張
りモジュラス、少くとも147℃の融点及び5%
以下の破断伸びを有する、実質的に不定長のポリ

エチレン繊維。

15. 重量平均分子量が少くとも7500000であり、
且つ、少くとも8g/デニールの強力、少くとも
160g/デニールの引張りモジュラス及び少く
とも168℃の融点を有する、実質的に不定長の
ポリプロピレン繊維。

16. 引張りモジュラスが少くとも220g/デ
ニールである、等許請求の範囲第15項に記載の
ポリプロピレン繊維。

17. 重量平均分子量が2000000乃至
8000000である、等許請求の範囲第15項又は
第16項に記載のポリプロピレン繊維。

18. 重量平均分子量が少くとも5000000である
固体ポリエチレン又は重量平均分子量が少くとも
7500000の固体ポリプロピレンが4乃至20重量
%であり、高沸点炭化水素と相溶性で且つ常圧沸
点が50℃未満の新規性溶剤が80乃至90重量
%である、実質的に不定長のポリオレフィンゲル
繊維。

5. [発明の詳細な説明]

本発明は、高強力、高弾性率及び高耐性値を有する繊維又はフィルム等の結晶性熱可塑性物品及びゲル中間体を含むそれらの製造方法に関する。

前記若葉からの成長により高強度、高弾性率のポリエチレン繊維を調製する方法は、米国特許第4,135,739号(メヒュイゼン(Meihuizen)氏、1979年)及び米国特許出願セリアル番号第2,252,888(1981年1月15日出願)に記載されている。

高強度繊維の調製に関する別法は、ビー、スマス(P.B. Smith)、エー、ジエー、ペニンガス(A.J. Pennings)、及び共同研究者の最近の各種刊行物に記載されている。スマス他のドイツ公開公報第3,004,699号(1980年8月21日)には、ポリエチレンを先ず導電性溶剤に溶解し、該溶液を筋糸。後してゲルフィラメントを形成し、最後に該ゲルフィラメントに延伸及び乾燥を同時に施して所望の繊維を形成する方法が記載されている。

英國特許出願GB第2,051,667号(ビー、スマス及びビー、ジエー、レムストラ(P-J. Lemstra)、1981年1月21日)は、重合物溶液を筋糸し、重合物分子量に関連する延伸比にて、該延伸比でフィラメントの弾性率が少くとも2.0 GPaとなるような延伸温度にてフィラメントを延伸する方法を示している。該出願の指摘するところによれば、必要な高弾性率を得るためにはポリエチレンの融点以下で延伸せねばならない。延伸温度は一般に高々155°Cである。

カルブ(Kalb)及びベニングス、Polymer Bulletin第1巻第879-80頁(1979年)Polymer、第2584-90頁(1980年)並びにスムーカ(Smook)他、Polymer Bull.第2巻第775-85頁(1980年)は、ポリエチレンを非導電性溶剤(パラフィン油)に溶解し、該溶液を室温まで冷却してゲルを形成する方法について記載している。ゲルを片状に切断して押出機に供給し、筋糸してゲルフィラメントにする。該ゲルフィラメントをヘキサンで抽出してパラフィ

ン油を除去して真空乾燥し、続いて延伸して所望の繊維を形成する。

スマーカ他及びカルブ並びにベニングスの記載になる方法では、フィラメントは非均質、多孔性であつて、通常延伸で不定長繊維を調製することは不可であつた。

本発明は、以下の過程からなる実質的に不定長の熱可塑性形状物品(繊維又はフィルム等)の製造方法を包含する。

a) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フタ化ビニリデン)及びポリ-4-メチルベンテン-1からなる群から選択される熱可塑性重合物を、第1濃度(第1溶剤単位重量当たりの重合物重量による)で第1の非導電性溶剤に溶解して溶液を形成し、その際第1濃度可塑性重合物の数平均分子量は 7×10^4 乃至 80×10^4 相当原子であり、且つ、前記熱可塑性重合物の第1濃度に於ける前記第1溶剤への溶解度は少くとも前記の第1濃度であること、

b) 前記溶液を孔を通して押出し、その際に形成される孔の上端にて前記第1濃度以上の温度にあり、且つ、孔の上。下既共溶質的第1濃度であること、

c) 孔の下流の収縮部にて該溶液を、ゴム状ゲル形成温度以下の第2濃度に冷却し、実質的に不定長の第1溶剤含有ゲルを形成すること、

d) 第1溶剤含有ゲルを第2の導電性溶剤で十分な延伸時間抽出し、実質的に第1溶剤含有せず且つ実質的に不定長の第2溶剤含有ゲルを形成すること、

e) 該第2溶剤含有ゲルを乾燥し、実質的に不定長で第1及び第2溶剤を含有せねキセロゲル(xerogel)を形成すること、

f) (i) 第1溶剤含有ゲル、
(ii) 第2溶剤含有ゲル、及び
前者を後者に

の少くとも1種を、

(i) ポリエチレンの場合は強力(strength)
少くとも2.0 g/デニール及び弾性率少くとも

180 g / デニールの構成に十分な、

(b) ポリプロピレンの場合には強力少くとも 10 g / デニール及び弾性率少くとも 180 g / デニールの構成に十分な、

他ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、
ポリ(フタルビニリデン)又はポリ(4-メチル
ベンゼン-1)の場合には少くとも 1 日 : 1 の全
延伸比にて延伸すること。

本発明は、重量平均分子量が少くとも 50,000
であり、強力が少くとも 20 g / デニール、引張り
弾性率が少くとも 500 g / デニール、クリー
プ強度 5% 以下(破断荷重の 10% にて 50 日間

25 °C で測定の場合)、気孔率 10% 未満、触点
が少くとも 147 °C である実質的に不定長のポリ
エチレン繊維も包含するものである。

本発明は、重量平均分子量が少くとも
100,000 であり、引張り弾性率が少くとも
1,600 g / デニール、触点が少くとも 147 °C、
破断伸びが 5% 以下である実質的に不定長のポリ
エチレン繊維も包含する。

本発明は、重量平均分子量が少くとも 75,000
であり、強力が少くとも 8 g / デニール、引張り
弾性率が少くとも 1,600 g / デニール、触点が少
くとも 168 °C である実質的に不定長のポリプロ
ピレン繊維も包含する。

本発明は、重量平均分子量が少くとも 500,000
の固体ポリエチレン又は重量平均分子量が少くと
ても 750,000 の液体ポリプロピレンを 4 乃至 20
重量% 含有し、高沸点脱水素と相溶性で常温に
於ける融点が 50 °C 未満の熱可塑性高分子量
液体も含有する実質的に不定長のポリオレフィン
グル繊維も包含する。

第 1 図は、本発明の実施例 5-9 にて調
製したポリエチレン繊維の強力値を、実施例に示
す方法にて計算した値に対してプロットしたグラ
フである。数字は多直点を示す。

第 2 図は、本発明に従つて調製したポリエチ
レン繊維の強力を、一定温度 140 °C での重合物濃
度と延伸比の函数として計算した値のグラフであ
る。

第 3 図は、本発明に従つて調製したポリエチレン
繊維の強力を一定重合物濃度 4% での延伸温度
と延伸比の函数として計算した値のグラフである。

第 4 図は、本発明に従つて調製したポリエチレン
繊維の強力を、引張りモジュラスに対してプロ
ットしたグラフである。

第 5 図は、本発明の第一方法概要図であ
る。

第 6 図は、本発明の第二方法概要図であ
る。

第 7 図は、本発明の第三方法概要図であ
る。

高強度、高モジュラス、高剛性、高密度の寸法安
定性と加水分解安定性及び長期耐久下での高度の
耐クリープ性の耐荷重性エレメントを必要とする
用途は多岐にわたる。

例えば、大型タンクや荷揚げ卸システム等
に固定するために用いられる係留ロープ及び保
持用具プラントホームを水面下の鍋に係留するに
ために用いられるケーブル等の海洋ロープ及びケー

ブルは、現在海水による加水分解又は腐食反応を
受け易いナイロン、ポリエチレン、アラミド
(aramids) 及び鋼等の材料でできている。従つて
斯かる係留ロープ及びケーブルは相当な安全係数
をみて製作され且つ頻繁に交換されている。重量
が非常に大となること及び頻繁に交換せねばなら
ぬことは、操作上及び経済的になりきの負担とな
つていている。

本発明の繊維及びフィルムは、高強度、卓抜し
た高モジュラス及び優れた柔軟性を有し、寸法安定
性及び加水分解安定性を有し且つ长期耐久下での
耐クリープ性に富む。

本発明の方法に従つて調製された本発明の繊維
及びフィルムはこれらの属性を併せ有するもの
で、これまで達成できなかつたことであり、従つ
て全く新規且つ有用なる材料である。

本発明の繊維及びフィルムのその他の用途には
圧力容器、ホース、動力伝導ベルト、スポーツ装
備及び自動車部品、機械構造等に使用される熱可
塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー及びコン

クリートの強化がある。

ドイツ技術特許公開第3 0 0 4 6 9 9号、英国特許第2 0 5 1 6 6 7号及びその他の引用文献に記載のスマス、レムストラ及びペニングスの構成になる先行技術の繊維と比較すると、本発明の繊維は耐久性が一層高く、粘着性は一層大で、モジュラスははるかに大なるものである。更には本発明の繊維は従来技術繊維よりも拘束であり、気孔も少ない。

スマス他のドイツ技術特許公開第3 0 0 4 6 9 9号と比較すると、本発明の方左は、延伸と延伸の工程が分離可能であり、各工程を夫々最適条件下にて遂行できる点で調節可能性及び信頼性が一層優れている点を有する。スマス及びレムストラは Polymer Bulletin 第1巻第755-761頁(1979年)にて、延伸温度が145°C以下であると強力又はモジュラスと延伸比の関係は何等影響されないと表明している。以上から知るようす、本発明の繊維の強度は他の因子を一定にして延伸温度を変更することにより部分的に調節

可能である。

スムーケー他、 Polymer Bulletin 第2巻第775-83頁(1980年)及び前記のカルプ並びにペニングスの論文に記載の方法と比較したときの本発明の方法の利点は、筋糸された中間のゲル構造が均一の密度を有し、この密度が織物時の重合物溶液の濃度と同一なることである。この均一なることの利点は、本発明の繊維が織物延伸にて不定形のパッケージとなる事実にて説明される。更にはスムーケー他及びカルプ並びにペニングスが記載の乾燥ゲル構造の気孔率が2.5-6.5%であるのに對し、本発明の中間セロロジル繊維の気孔率は好みしいことに10%未満である。

本発明に使用される結晶性重合物は、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリ(メチルベンゼン-1)等のポリオレフィン、或いはポリ(オキシメチレン)又はポリ(フタ化ビニリデン)等その他の重合物である。ポリエチレンの場合、好適な分子量(延伸度による)は100万乃至1000万の範囲である。この分子量は直链平均無長3.6

$\times 10^4$ 乃至 3.6×10^5 質量体単位度合いは炭素数7 $\times 10^4$ 乃至 7.1×10^5 に相当する。その他のポリオレフィン及びポリ(ハロオレフィン)の骨格炭素数はも同様でなければならない。ポリ(オキシメチレン)等の重合物に関しては、全長が同一の一般的範囲すなわち 7×10^4 乃至 7.1×10^5 原子にあることが好みしいが、C-C-CとC-C-O-Cの結合角の違いのために若干調整されることもある。

使用ポリエチレンの直链平均分子量は少くとも500000(61V)であり、好みしくは少くとも1000000(101V)、更に好みしくは2000000(161V)乃至8000000(421V)である。使用ポリプロピレンの直链平均分子量は少くとも750000(51V)であり、好みしくは少くとも1000000(61V)更に好みしくは1500000(91V)であり、2000000(111V)乃至8000000(531V)が最適である。IV数はデカリン中1.5°Cに於ける重合物の極限粘

度を表す。

第1溶剤は処理条件下で非揮発性でなければならぬ。これは、溶剤濃度を孔(ダイ)中及びその上流で実質的に一定に維持し、第1溶剤含有ゲル構造又はフィルムの直链含量が不均一とならないようにするために必要なことである。第1溶剤の蒸気圧は17.5°Cあるいは第1温度で20 kPa($1/5$ 気圧)以下なることが好みしい。炭化水素重合物に対する好適第1溶剤は、所望の非揮発性を有し且つ該重合物に対し所望の溶解度を示す脂肪族及び芳香族脱水素である。重合物は第1溶剤中に、比較的の良い溶解例えば2乃至15質量ペーベントから選択される第1濃度で存在する。該濃度範囲は4乃至10質量ペーベントとなることが好みしく、5乃至8質量ペーベントが更に好みである。但し一たん選択したならば、第2温度に沿むる前にダイ近傍その他の場所で濃度を変更してはならない。またこの濃度はある程度の時間(すなわち繊維又はフィルムの長さに匹敵する時間)にわたってほぼ一定に保つ必要がある。

第1温度は、重合物が第1溶剤中に完全に溶解するように選択される。第1温度は溶波形成箇所とダイ板面の間の温度のうちの最低温度であり、第1温度で溶剤中に存する重合物のダル化程度よりも大きければならない。パラフィン油中に5-15℃程度で存在するポリエチレンのダル化温度は約100-150℃であり、従つて好適第1温度は180℃乃至250℃であり、200-240℃となることが好ましい。温度はダイ板面の上部の各点で第1温度以上の各種温度となるが、重合物を分解させるような温度の高さは避けねばならない。完全溶解を確実とするためには、重合物の溶解度が第1温度を超えるような第1温度が選択されるが、代表的には少くとも100℃である。第2温度は、重合物の溶解度が第1温度よりはるかに小さくなるよう選択される。第2温度における第1溶剤中重合物の產生は、第1温度の1%以下となることが好ましい。押出し重合物溶波を第1温度から第2温度にする方法は、重合物溶波中の重合物濃度と実質的に同一の重合物濃

度のダル構造を形成するために十分急速なる速度でなされねばならない。押出し重合物溶波を第1温度から第2温度に冷却する速度は少くとも50℃/分でなければならない。

第2温度への冷却時の部分的延伸は本発明から除外されるものではないが、この温度での全面的延伸は通常2:1を超過してはならず、1.5:1以下となることが好ましい。これら諸因子の結果として、第2温度に冷却することにより形成されるダル構造は、溶剤で高度に膨潤された連続の網状重合物からなる。このダルは通常、繊維的レベルでの重合物高密度域及び重合物低密度域を有するが、一般に固体重合物中に大(500m以上)空間域を有することはない。

円形断面(あるいは長円形、Y形又はX形の孔)流れ方向に垂直な面上にその最小値の8倍を超える主軸を有する(その他の断面)の孔を用いる場合、両ダル共ダル構造化、ヤセロダル(ヤセロダル構造化可塑性樹脂は繊維にならであろう。孔の直徑は限界的ではないが、代表的な孔の外径(或い

はその他の主軸)は0.25mm乃至5mmである。流れ方向に沿うる孔の大きさは通常少くとも孔径(或いはその他の類似主軸)の10倍でなければならず、少くとも15倍であることが好ましく、更に好ましくは直径(或いはその他の類似主軸)の少くとも20倍である。

長方形断面の孔を用いる場合、両ダル共ダルフィルム化、ヤセロダルはヤセロダルフィルム化、熱可塑性樹脂はフィルムになるであろう。孔の幅及び高さは限界的でないが、代表的な孔は幅2.5mm乃至2mm(フィルム幅に対応して)、高さ0.25mm乃至5mm(フィルム厚みに対応して)である。

孔の大きさ(流れ方向に沿うる)は通常孔の高さの少くとも1.0倍でなければならず、高さの少くとも1.5倍であることが好ましく、更に好ましくは高さの少くとも2.0倍である。

第2溶剤による抽出は、ダル構造を整らしやすく化されることなく第2溶剤にてダル中の第1溶剤を置換する様に行なわれる。ダルは若干剥離又は収縮を起すが、重合物が実質的に溶解、凝固成

いはれ難せぬことが好ましい。

第1溶剤が炭化水素である場合の好適第2溶剤には、炭化水素、環状化炭化水素、塩化フッ化炭化水素その他が包含され、例えはベンゼン、ヘキサン、ヘブタン、トルエン、塩化メチレン、四塩化炭素、三塩化三フッ化エタン(TCTPE)、ジエチルエーテル及びジオキサン等である。

最適第2溶剤は塩化メチレン(沸点39.8℃)及びTCTPE(沸点47.5℃)である。好適第2溶剤は、常温沸点が80℃以下、更に好ましくは70℃以下、最高には50℃以下の不燃、難燃性溶剤である。抽出条件は第1溶剤をダル中全溶剤の1/4未満にまで除去するものでなければならぬ。

継条件の好適組合せは第1温度150℃乃至250℃、第2温度-40℃乃至40℃及び第1温度-第2温度間の冷却速度少くとも50℃/分である。重合物が超高分子量ポリエチレン等のポリオレフィンである場合には、第1溶剤は炭化水素が好ましい。第1溶剤は実質的K非難燃性でな

ればならず、その一尺度は第1温度でのその蒸気圧が1/5気圧(2.0 kPa)未満、更に好ましくは2 kPa未満となることである。

第1及び第2溶剤の選択に際し、所要の主たる差異は前記の揮発性に関するものである。混合物の40℃における第2溶剤への溶解度が、150℃ににおける第1溶剤への溶解度より小さくなることも好適である。

一たん第2溶剤含有ゲルが形成されると、第2溶剤を除去して実質的に完全な網状重合物を得るような条件で乾燥される。シリカゲルとの類比により得られる材料を本願では「キセログル」(‘xerogel’)と称するが、これは僅ゲルの固体マトリクスに對応して液体をガス(例えば窒素又は空気等の不活性ガス)にて置換した固体マトリクスを意味する。「キセログル」なる用語は表面層、気孔率又は孔径の特定の種のものを意味するものではない。

本発明のキセログルを先行技術に從つて調製した対応する乾燥ゲル繊維と比較すると、以下に述べる

べる主たる構造差異がある。本発明の乾燥キセログルの気孔率は、カルブ及びペニンガスの乾燥ゲル繊維の気孔率が約55容積であり、メータ管の乾燥ゲル繊維の気孔率が2.5-6.5容積であるのに對し、好ましいことと1.0容積バーセント未満である。本発明のキセログル繊維の表面積(B、B、T法による)は、先行技術の方法にて調製した繊維のそれが2.8.8 m²/gであるのに對し、1.0 m²/g未満である。(以下の比較例1及び実施例2を参照されたい。)

本発明のキセログル繊維は、英國特許第2051667号及びドイツ国特許公開第5004699号の乾燥、未延伸繊維及びスミスとレムストラによる調製物品と對比しても新穎である。この差異はスミス及びレムストラの未延伸繊維を75℃以下又は135℃以上にて延伸したとき有害な影響が現われることにより証明される。これに對し本発明のキセログル繊維を室温及び135℃以上で延伸すると有害と云うよりむしろ有益と云える効果を示す。(例えば以下の実験例

540-542を参照されたい。)これらの差異の物理的本性はスミス及びレムストラの未延伸繊維に関する情報が欠如しているため明らかでないが、本発明キセログル繊維の以下に述べる特徴の1以上がスミス及びレムストラの未延伸繊維には欠けているためであると思われる。(I)直角X-線回折にて測定の結晶配向度数が0.2未満、好ましくは0.1未満であること。(II)微小孔の気孔率が1.0%未満、好ましくは5%未満であること。(III)直角X線回折にて測定の結晶化指標(crystallinity index、ピー、エクチ、ヘルマンズ(P.H. Hermans)及びエー、ワイディングガ(A-Wiedinger)、Macromol-Chem 第44巻第24頁(1961年)を参照されたい。)が8日目未満、好ましくは7.5日未満であること。(IV)三斜晶形態が検出不可量であること。(V)繊維の端を横切る球晶の大きさの部分偏差(fraction variation)が0.25未満であること。

ゲル繊維の延伸は、第2温度に冷却したあと、或いは抽出中又は抽出後に行なわれる。別法とし

てキセログル繊維の延伸、或いはゲル延伸とキセログル延伸の組合せも行なわれる。該延伸は一段又は二段以上にて行なわれる。第1段延伸は室温又は昇温下にて行なわれる。延伸を2段以上で行ない、最終段を120℃乃至160℃の温度で行なうことが好ましく、延伸を少くとも2段で行ない、最終段を135℃乃至150℃の温度で行なうことが最も好ましい。実験例、特に実験例3-9及び11-14は、延伸比が特定の繊維性質を得ることに如何に関係するかを説明するものである。

本発明にて製造されるポリエチレン繊維製品は、以下の特性質を独創的組合せで有する繊維を含む点で斬新な物品である。少くとも500 g/デニール(好適には少くとも1000 g/デニール、更に好適には少くとも1600 g/デニール)、最適には少くとも2000 g/デニール(好適には少くとも30 g/デニール、更に好適には少くとも40 g/デニール)の強度、少くとも147℃(好適には少く

とも149°C)の融点、10%以下(好ましくは6%以下)の気孔率及び破断荷重の10%を2.5まで5.0日間かけて測定した際のクリーブ強が5%以下(好適には5%以下)。繊維の破断時の伸びは高々7%であることが好ましい。更に該繊維は高度の耐久性及び均一性を有する。これらの付加的特性は破断までの仕事(work-to-breakとして測定可能であり、少くとも7.5ギガジャル/㎤となることが好ましい。更には下記実施例5-99及び111-489に示すように、各種性質間の繩の差を換えは、本発明の方法では、調節された方式で実現可能である。

本発明の新規プロピレン繊維も、これまでのプロピレン繊維では達成されなかつた以下の特性質を独創的組合せで含むものである。少くとも8.8g/デニール(好適には少くとも11.8g/デニール、更に好適には少くとも15.8g/デニール)の強力、少くとも16.0g/デニール(好適には少くとも20.0g/デニール)の引張りモジュラス、少くとも16.8°C(好適には少くとも17.0°C)の主

融点及び10%未満(好適には5%以下)の気孔率。プロピレン繊維は破断時の伸びが2.0%未満であることも好ましい。

更には本発明繊維の新規な繩は、少くとも200g/デニール、好ましくは少くとも220g/デニールのモジュラスを有するポリプロピレン繊維である。

本発明の第1溶剤含有グル繊維、第2溶剤含有グル繊維及びキセログル繊維も、スムーカ他及びカルブ並びにベニンクスが販売する若干類似の製品の容積気孔率が2.5-6.5%であるのに対し10%以下である点に於て、該文献記載の製品から区別される新規製造物品である。

特に第2グル繊維は、5.0%未満の常温融点の溶剤を有する点で相当する先行技術の材料とは異なる。以下の実施例100-108に示すように、キセログル繊維の均一性及び円筒形状は、第2溶剤の沸点が低下するにつれて漸進的に改善される。実施例100-108(第1表を参照のこと)にも示したように繊維の強力は、同等の充填及び低

伸条件下で、第2溶剤として三塩化三フッ化エタン(沸点4.75°C)を用いたときの方がヘヤサン(沸点6.87°C)を用いたときよりも高くなる。この最終繊維に於ける改善は、第2グル繊維中の第2溶剤の揮発に直面せらるべきものである。斯かる第2溶剤として好適なものは、適正な沸点のハロゲン化炭素水素、例えば塩化メタレン(二塩化メタン)及び三塩化三フッ化エタンであり、後者は廉価である。

第5図は本発明の第1実施形態を概要解説で示すものであり、延伸工程Pは乾燥工程Eに続き、キセログル繊維に対し2段階で行なわれる。第5図に第1混合槽10を示しているが、重量平均分子量少くとも50,000のポリエチレン等超高分子量重合物1.1及びパラフィン油等の比較的非揮発性的第1溶剤12が該槽に供給される。第1混合槽10には度2機13が設置されている。重合物と第1溶剤の第1混合槽10内の滞留時間は、一部の溶解した重合物と一部の比較的細分割された重合物

粒子を含有するスラリーの形成に十分なる時間であり、該スラリーは管14にて強力混合槽15へ吸引される。強力混合槽15にはらせん状の搅拌ブレード16が設置されている。強力混合槽内での滞留時間及び搅拌速度は、スラリーを薄液にするために十分なるものである。強力混合槽15内の滞留は、外部加熱、スラリー14の加热、強力混合により発生した熱のいずれか、或いは前記熱の組合せのために、重合物が所望濃度(一般に重合量の6乃至10%)に於て溶剤に完全に溶解できるために十分なるものである。該溶液は強力混合槽15から押し出し装置18に供給される。該押し出し装置18はバレル19を有し、該バレル内部には重合物溶液を妥当な高圧及び鋼筋された流速にてギアポンプ及びヘッジング23に供給するため電動機22にて操作されるスクリュー20がある。電動機24はギアポンプ23を駆動し、重合物溶液を無い状態で筋糸口金25を経て押出すために付与されている。筋糸口金25は、繊維を形成せんとする際には円形、X形、長円形又は筋糸口金

面での主軸が比較的小なる各形状の孔を多数含み、フィルムを形成せんとする際には長方形又は筋糸口金面での主軸が伸びたその他の形状の孔を多数含有する。混合槽1内、押出し装置18内及び筋糸口金25に於ける溶媒温度は全て等しいか或いはゲル化温度(パラフィン油中のポリオレフインの場合、約100-150°C)を上回るよう選択された第1温度(例えば200°C)を上回るものでなければならぬ。該温度は、混合槽15から押出装置18、筋糸口金25にわたつて異なるものであつても(例えば220°C、210°C、200°C)、一定(例えば220°C)であつてもよい。しかしながら、溶媒中の重合物濃度は全点で実質的に同一でなければならぬ。孔数、並つて形成される繊維の数は幾何的ではないが、便利的な孔数は16、12又は24である。

重合物濃度は筋糸口金25から空隙(sir gap)27を通過する。該隙27は場合により閉じられて筋糸等の不活性ガスが充満されており、場合によつては冷却促進のためガスが流れる。第1

溶剤を含有する複数のゲル繊維は空隙27を経て急冷浴50に入り、空隙27内及び急冷浴50内の双方にて、第1溶剤中の重合物濃度が比較的小なつて大部分の重合物がゲル質として凍結するような第2温度まで冷却される。空隙内に若干延伸されてもよいが、2:1未満なことが好ましく、延伸比ははるかに小なることが更に好適である。熱ゲル繊維が空隙27内で実質的に延伸されることは、最終繊維の総性質に非常に有効であると思われる。

急冷浴50内の急冷液は水が好ましい。急冷液として第2溶剤も使用可能であるが、(急冷浴50は下記の溶剤抽出装置57と一体となつていてもよい。)若干実験した結果では、斯る最適方法は繊維性質を損じることが判明している。

急冷浴50内のローター51及び52は、急冷浴を経て繊維を送るよう作動するが、ほとんど又は全く延伸を伴わずに作動することが好ましい。ローター51と52を横切る際に若干延伸される場合には、繊維から第1溶剤の一部がにじみ出で

急冷浴50の頂頭として捕集される。第2ゲル繊維53は急冷浴から溶剤抽出装置57に向い、そこで三塩化三フッ化エタン等比較的低沸点の第2溶剤が管58より供給される。管40へでゆく溶剤は第2溶剤及び冷ゲル繊維53に付して運ばれてきた実質的に全ての第1溶剤を含有し、該第1溶剤は第2溶剤中に着用又は分散する。斯くて溶剤抽出装置57からでゆく第2ゲル繊維41は実質的に第2溶剤のみを含有し、第1溶剤は相対的に極く僅かでしかない。第2ゲル繊維41は第1ゲル繊維より若干収縮していることもあるが、その他の点では実質的に同一の重合物形態を有する。

第2溶剤は乾燥装置45内で蒸発して実質的に未延伸のセロダル繊維47が形成され、該繊維はスプール52上に巻取られる。

延伸ラインをスプール52の巻取可能速度より遅い速度で操作せんとする場合には、繊維はスプール52又は斯かるスプールの複数から、駆動供給ロール54及び遊びロール55上を経て第1加

熱管56に供給される。該管56は長方形、円柱又はその他の適当な形状である。管56はその内面が120°C乃至140°Cとなるように十分に加熱される。繊維は、部分延伸繊維となるように、比較的高い延伸比(例えば10:1)にて延伸され、駆動ロール61及び遊びロール62により巻取られる。該繊維は、ロール61及び遊びロール62から、例えば150-160°C等若干高溫となるように加熱された第2加熱管63に引き取られ、次に駆動巻取りロール65及び遊びロール66にて巻取られる。該ロールは、加熱管63内の延伸比が所定比(例えば2.5:1となるのに十分な速度)で操作される。この第1延伸繊維にて製造された2回延伸繊維68はスプール72上に巻取られる。

本発明の方法の6工程を採用すると、溶媒形成工程Aは混合器15及び15内で行なわれることが了解できる。押出し工程Bは装置18及び25にて、特に筋糸口金25を通して行なわれる。冷却工程Cは空隙27及び急冷浴50内で行なわれる。

る。抽出工程Dは溶剤抽出装置57にて行なわれる。乾燥工程Eは乾燥装置45にて行なわれる。延伸工程Fは収容52-7-2、射出加熱管56及び65内で行なわれる。しかしながら、系のその他の各種部分もある程度の延伸を行ない、温度が加熱管56及び65の直上より実質的に低い場合ですらそうである。斯くて、例えば、ある程度の延伸(例えば2:1)は収容50内、溶剤抽出装置57内、乾燥装置45内、或いは溶剤抽出装置57及び乾燥装置45間にて生ずることがある。

本発明の第2実施態様の概要別形態を第6図にて説明する。第2実施態様の着成形及び押出工程のA及びBは、第5図に示した第1態様のそれらと実質的に同一である。すなわち、重合物及び第1収容部を第1混合槽10内で混合し、管14内のスラリーとして強力混合装置15により導く。該混合装置は重合物の第1若羽熟溶被を形成するよう作動する。押し出し装置18により該溶被は圧力下でギアーポンプ及びハウジング25を通過し、次に筋糸口全27内の複数の孔を通過する。熱第1

ゲル織維28は空隙27及び急冷浴30を通過して冷却第1ゲル織維35を形成する。

冷却第1ゲル織維35は加熱管57を経て駆動ロール54及び遊びロール55上に導かれる。加熱管57は、第5図に示す第1加熱管56よりも一般に長目である。加熱管57の長さは一般に、第5図の第1実施態様の巻取りスプール52及び加熱管56間のキセログル織維(47)の速度よりも高速となる。第6図の第2実施態様の織維35の速度を補償するものである。織維35は、加熱管57を経て駆動巻取りロール59及び遊びロール60により、比較的高延伸比(例えば10:1)となるように延伸される。延伸された第1ゲル織維35は、抽出装置57に導かれる。

抽出装置57では第2溶剤によりゲル織維から第1着形が抽出され、第2溶剤含有ゲル織維42は乾燥装置45に導かれる。第2溶剤はそこでゲル織維から蒸発され、延伸済みのキセログル織維48はスプール52上に巻取られる。

次にスプール52上の織維は、駆動供給ロール

61及び遊びロール62にて巻取られ、150度乃至160度の比較的の高溫で作動する加熱管65を通過する。該織維は、加熱管65内で所定、例えば2.5:1の延伸比となる十分な速度で作動する駆動巻取りロール65及び遊びロール66により巻取られる。第2実施態様にて作製される2回延伸織維は、次にスプール72上に巻取られる。

第6図の実施態様を第5図の実施態様と比較すると、延伸工程Dが2部分に分割されていること、加熱管57に導かれる第1部分は抽出段及び乾燥段前の第1ゲル織維35に施されること、及び加熱管65に導かれる第2部分は乾燥段後のキセログル織維48に施されることが了解されるであろう。

本発明の第5実施態様を第7図に示すが、溶剤形成工程A、押し出し工程B及び冷却工程Cは実質的に第5図の第1実施態様及び第6図の第2実施態様と同一である。すなわち、重合物及び第1着形を第1混合槽10内で混合し、管14内のスラリーとして、重合物の第1若羽熟溶被を形成する

ように作動する、強力混合装置15に導くのである。押し出し装置18により該溶被は圧力下でギアーポンプ及びハウジング25を通過し、次に筋糸口全27内の複数の孔を通過する。熱第1ゲル織維28は空隙27及び急冷浴30を通過して冷却第1ゲル織維35を形成する。

冷却第1ゲル織維35は駆動ロール54及び遊びロール55上を通り加熱管57に導かれる。加熱管57は一般に第5図の第1加熱管56より長目である。加熱管57の長さは、一般に、第5図の第1実施態様に於ける巻取りスプール52-加熱管56間のキセログル織維(47)の速度よりも大となる第7図第5実施態様での織維35の速度を補償するものである。第1ゲル織維35は、加熱管57内での延伸比が所望例え10:1となるように操作される駆動ロール61及び遊びロール62により巻取られる。

一回延伸の第1ゲル織維35は、ロール61及び62から別様に加熱された管64に導かれ、駆動巻取りロール65及び遊びロール66により延

伸される。駆動ロール6・5は、繊維を加熱管64内で、所望延伸比例に2.5:1にて延伸する十分なる速さで操作される。加熱管64内の搬送速度は、ロール6・1及び6・2からやつてくる1回延伸ゲル繊維の速度にあわせるため、比較的に高速度であり、従つて第7図の第5実施態様に於ける加熱管64は、第6図の第2実施態様又は第5図の第1実施態様に於ける加熱管63よりも一般に長目になるであろう。加熱管67及び64での延伸中に第1溶剤が纖維からにじみ出る（各管の出口にて捕集される）、第1溶剤は十分に非揮発性であるので、これらの加熱管のいずれに於てもそぞう蒸発するわけではない。

2回延伸第1ゲル繊維は引き延ばし推出装置57へ導かれ、そこで第2の揮発性溶剤が第1溶剤を纖維から抽出する。実質的に第2溶剤のみを含有する第2ゲル繊維は、次に乾燥装置45内で乾燥され、続いて2回延伸繊維70はスプール72上に巻取られる。

第7図の第5実施態様を第5図及び第6図の最

初の2つの実施態様と比較すると、延伸工具(B)が第5実施態様では2段共冷却工程(j)のあと、溶剤抽出工程Dの前でなされることが了解されるであろう。

本発明の方法を以下の実施例により更に説明する。最初の例ではスムータ機及びカルブ並びにベニンダスの論文の先行技術を説明する。

比較例1

P.T.F.E.のカイ形押出機を備えたガラス容器に、綿状ポリエチレン(Hercules UHMW1900として市販のもの、2.4 I.V.、分子量約 4×10^4) 5.0重量%、パラフィン油(J.T.Baker,セイゴル粘度5.45-5.55) 9.45重量%及び漂化防止剤(商品名Janolにて市販のもの) 0.5重量%を充填した。

該容器を標準圧下で密封し、慢栓しながら150°Cに加熱した。次に容器及びその内容物をゆっくりした押出状態に48時間保証した。この期間の終期に容器を室温まで冷却した。冷却された溶剤は2相に分離した。ポリエチレンを0.45重量%

含有するどうどうした(mushy)液相及びポリエチレンを8.7重量%含有するゴム状グル相である。グル相を兼めて片状に切断し、L/D=21/1のポリエチレン型スクリューを備えた2.5cm(1インチ)スチーリング(Sterling)押出機に供給した。該押出機は1.0 RPM, 17.0 °Cにて操作され、入口径1mm、出口径1mm、長さ6mmの円錐形状孔筋およびダイを備えていた。

押出機スクリューによるグルの変形及び圧縮のため、パラフィン油がグルから漏出した。押出機バレル内にたまつたこの油は、押出機のホッパー供給部から大部分押出された。押出機の出口端部で、僅約0.7mmのグル繊維が1.6mm/分の速度にて集められた。該グル繊維は2.4-3.8重量%のポリエチレンからなる。グル繊維の固形分含量は時間と共に実質的に変化した。

ヘキサンを用いて押出グル繊維からパラフィン油を抽出し、真空下50°Cにて該繊維を乾燥した。乾燥グル繊維の密度は0.526g/cm³であった。

従つてポリエチレン成分の密度0.960に基いて

計算すると、グル繊維は7.5.2重量パーセントの空隙がある。水銀ボリオシメーターを用いて気孔容積を測定すると2.58cm³/gであった。表面積のB,B,T測定の結果は28.8cm²/gであった。

該乾燥繊維を長さ1.5メートルの高管内空氣室閉気下で延伸した。繊維供給速度は2cm/分であった。管路は入口の1.00mから次第に上昇し出口では1.50mであった。

フィラメントは非均質であるため、50/1を超える延伸比で20分を超える期間にわたって延伸せんとしてもフィラメントが破断して持続できないことが判明した。

50/1の延伸比にて調製した繊維の性質は以下の通りである。

デニール	9.9
------	-----

強力	25.9/4(デニール)
----	--------------

モジュラス	980.8/4
-------	---------

破断時の伸び	5%
--------	----

破断までの仕事	$65 \times 10^9 \text{J}/\text{m}$
---------	------------------------------------

(6750インチーポンド/立方インチ)

次の実験例は不発明を説明するものである。

実験例 2

アトランティック・リサーチ・コーポレーション

社(Atlantic Research Corporation)製のオイルジャケット付二重らせん混合機(ヘリコーン、Helicone^H)にて、繊維ポリエチレン(Hercules UHMW 1900、171V及び分子量約25×10⁶)5.0重量%とパラフィン油(J.T.Baker、セイゴルト粘度545～555)9.45重量%を充填した。充填物を室温下2.0 rpmで攪拌しながら2時間で200℃まで加熱した。200℃に到達後更に2時間攪拌を維持した。

ヘリコーン混合機の底部挿出開口部には径2mm長さ9.5mの単孔毛管筋条ダイが付属していた。筋条ダイの温度は200℃に維持された。

混合機に加える圧力及び混合機ブレードの回転は、充填物が筋条ダイを経て押出されるような値とした。押出された均一帯状フィラメントを、筋条ダイの下3.5m(13インチ)に位置する水浴に至る通路にて急冷しゲル状態にした。該ゲルフ

ィラメントを4.5メートル/分の速度で直通

15.2cm(6インチ)のボビン上に連続的に巻取つた。

ゲル繊維のボビンを三塩化三フッ化エタン(フルオルカーボン1:1:3成りは「TCTFE」)に浸漬し、ゲルの液成分であるパラフィン油を本溶剤と置換した。このゲル繊維をボビンから巻戻し、220～50℃にてフルオルカーボン溶液を蒸発させた。

乾燥繊維は9.70±1.00デニールであった。密度勾配法による繊維の密度は9.50kg/m³であった。従つてポリエチレン成分の密度9.60kg/m³に基いて乾燥繊維の空隙容積率を計算すると1%であった。表面積のB,B,T. 测定値は1m²/g未満であった。

直通シールした熱管内に乾燥繊維を2m/分で供給し、入口を100℃に出口を140℃に維持した。熱管内で5時間にわたり繊維を45%/h連続延伸したが、繊維の破断は起らなかつた。延伸繊維の性質は以下の通りである。

デニール	22.5
強 力	57.6g/d
モジュラス	146.0g/d
伸 び	4.1%
破断までの仕事	1.29×10 ⁸ J/m ²
(129.0インチーポンド/立方インチ)	

実験例5-9⑨

実験例2に記載の手順に従い、以下の材料及び方法のパラメータを変えて一連の繊維試料を調製した。

- a. ポリエチレンIV(分子量)
- b. 組合物ゲル濃度
- c. 延伸温度
- d. 繊維のデニール
- e. 伸長比

得られた最終繊維の諸性質に関する実験結果を表1-Iに示す。組合物の繊維粘度は、実験例5-4.9では2.4、実験例5.0-9.9では1.7であつた。ゲル濃度は、実験例2.6-4.1では2%、実験例5-1.7では4%、実験例4.2-9.9では5%、実験例1.8-2.5では6%であつた。

第 I 表

実 施 例	延 伸 温 度 ℃	延 伸 比	デニール	強 力 g/d	モ ジ ュ ラ ス g/d	伸 び %	破 断 仕 事 GJ/m ²
3	142	15.6	2.8	17.6	455.	6.7	9.4
4	145	15.5	2.8	18.6	480.	6.7	10.1
5	145	19.6	2.2	19.8	610.	5.2	8.1
6	145	13.0	3.4	13.7	350.	6.2	7.0
7	145	16.6	2.7	15.2	450.	5.7	6.6
8	144	23.9	1.8	23.2	750.	4.9	9.2
9	150	16.0	2.7	14.6	420.	5.0	5.8
10	150	22.5	1.6	21.6	840.	4.0	7.0
11	149	23.8	1.8	21.8	680.	4.6	8.0
12	150	27.8	1.6	22.6	750.	4.3	7.5
13	140	14.2	3.1	16.5	440.	5.3	7.1
14	140	22.0	2.0	21.7	640.	4.7	8.5
15	140	25.7	1.7	26.1	810.	4.7	10.2
16	140	3.4	5.6	11.2	224.	18.0	10.7
17	140	14.9	2.9	20.8	600.	5.6	10.0
18	145	19.5	1.17	16.4	480.	6.3	8.2

荷蘭昭58-5228 (13)

19	145	117	194	165	430	61	7.7	39	140	215	103	161	619	42	5.5
20	145	223	102	241	660	5.7	11.2	40	140	368	60	238	875	4.1	7.8
21	145	474	48	552	1230	43	12.2	41	140	597	3.7	262	1031	5.6	7.0
22	150	151	150	140	397	65	6.5	42	145	134	250	129	344	8.5	9.2
23	150	564	40	282	830	4.4	10.6	43	145	244	13.7	223	669	5.9	11.4
24	150	528	4.5	363	1090	4.5	15.2	44	145	252	13.3	232	792	4.9	9.8
25	150	128	17.8	191	440	7.2	11.3	45	145	335	10.0	295	1005	4.9	11.8
26	145	103	214	87	178	7.0	4.8	46	150	172	195	14.2	396	5.6	6.8
27	146	18	1200	21	22	597	125	47	150	160	210	15.7	412	7.2	9.5
28	146	32	695	2.7	37	405	112	48	140	112	300	13.1	316	8.3	9.6
29	145	280	7.9	160	542	4.9	6.4	49	140	210	160	23.0	608	6.0	12.4
30	145	502	4.4	216	725	4.0	7.4	50	150	158	649	14.2	366	6.0	6.8
31	145	307	7.2	227	812	4.2	7.8	51	150	445	23.1	508	1122	4.4	10.8
32	145	102	218	162	577	5.6	8.7	52	150	245	424	268	880	4.7	10.5
33	145	223	9.9	153	763	2.8	4.0	53	150	265	588	236	811	4.2	7.9
34	150	287	7.7	105	230	8.4	7.4	54	140	110	933	145	303	8.4	9.8
35	150	121	183	126	532	5.2	5.5	55	140	283	363	247	695	4.8	9.4
36	150	87	255	109	508	5.9	5.5	56	140	434	23.7	303	905	4.8	11.7
37	150	174	127	141	471	4.6	5.3	57	140	184	559	197	422	6.6	10.3
38	140	120	185	127	557	7.5	8.1	58	150	157	655	128	537	8.6	9.9

59	150	454	237	309	1210	4.5	12.4	79	150	286	382	27.1	975	4.5	10.5
60	150	356	506	289	913	4.8	11.7	80	150	422	259	547	1200	4.4	12.5
61	150	544	189	302	1154	3.7	10.9	81	140	403	27.1	532	1260	4.0	11.4
62	150	136	711	104	272	122	12.0	82	140	587	186	355	1400	4.0	10.8
63	150	629	154	305	1008	4.0	11.5	83	145	479	228	321	1460	4.0	10.0
64	150	266	564	204	658	7.0	13.0	84	145	523	209	370	1500	4.0	12.2
65	150	361	268	320	1081	5.3	13.4	85	150	136	804	128	275	8.0	8.7
66	150	520	186	340	1172	4.1	12.6	86	150	300	564	248	768	5.0	10.6
67	150	733	132	353	1514	3.8	12.3	87	150	297	368	284	1005	4.5	11.5
68	140	146	661	139	257	14.9	18.1	88	140	520	210	360	1436	3.5	12.1
69	140	501	321	285	933	4.5	11.4	89	140	118	923	104	151	18.5	18.5
70	140	456	212	359	1440	3.9	8.8	90	140	553	310	298	1004	4.5	10.5
71	140	430	225	376	1460	4.1	12.8	91	140	254	468	266	750	5.5	12.6
72	140	322	301	331	1170	4.3	12.0	92	150	146	749	215	236	11.0	11.2
73	140	575	169	596	1547	3.8	18.4	93	150	357	304	274	876	4.5	10.0
74	150	163	594	214	556	5.5	10.0	94	150	514	348	220	815	5.0	10.7
75	150	206	470	256	752	5.3	12.0	95	150	378	289	298	950	4.5	10.2
76	150	563	267	330	1144	4.1	24	96	150	159	687	198	210	10.0	8.2
77	150	494	196	304	1284	3.8	16	97	150	302	362	246	799	5.0	9.4
78	150	245	446	264	990	4.5	9.7	98	150	361	303	282	959	4.5	10.0
								99	150	647	169	321	1453	5.5	8.6

繊維の諸性質と方法及び材料のパラメーターとの関係を定めるため、多直線回帰分析法により第1表のデータの統計解析を行なつた。繊維の強力に關して得られた回帰方程式は以下の通りであつた。

$$\begin{aligned} \text{強力}, g/d = & -8.47 + 2.00 \cdot SR + 0.49 \cdot IV + \\ & 0.0605 \cdot SR^2 \\ & 0.00623 \cdot T^2 \cdot SR - 0.0156 \cdot IV \cdot SR \\ & - 0.00919 \cdot SR^3 \cdot SR \end{aligned}$$

但し SR は延伸比

IV は複合物のアリカン中 135°C
における膨脹粘度 (dL/g)

G はセル中の複合物濃度、質量 %

T は延伸温度 °C

回帰方程式は以下の通りである。

有重水準 = 9.9% ± 6

標準差見渡 = 3.0 g/d

強力の標準偏差と回帰方程式から計算した値の比較を第1図に示す。

第2図及び第3図は、二種の重要な表面面上での目

場方程式から計算された強力の等高線である。

実施例3-1タリの実験では、モジュラスと筋系パラメータとの相関は一般に強力のそれと平行關係があつた。第4図は、繊維モジュラス対強力のプロットを示すものである。

データ、回帰方程式及び計算値と測定結果のプロットから、本発明の方法は所望の繊維性質を獲得するための実質的な調節を可能とすること及び先行技術の方法より調節可能性及び柔軟性に優れていることが理解されるであろう。

更には、これら実施例の繊維の多数に關し、強力及び/又はモジュラス値は先行技術の値より大である。ドイツ特許公報第 5.004.699 号及び米国特許 G-B 2,051,667 号の先行技術方法では、與製された繊維全てについて強力は 0.0 GPa(55 g/d) 未満であり、モジュラスは 1.0 GPa(11181 g/d) であつた。本発明の場合、実施例 21,67,70,73,82,84 及び 89 の繊維はこの水準を超えており、いずれか一方の性質がこの水準を超えているものは他の実施例にある。

ペニンス及び共同研究者の先行技術文献では、全ての繊維(非選択的纖維)につきモジュラスは 1.21 GPa(1572 d/g) であつた。本実例の場合、実施例 70,71,73,82,83,84,88 及び 99 の実績繊維がこの水準をえた。

実施例 71 の繊維では、最初荷重の 1.0% の長期荷重下 2.5 時間にてクリープ抵抗性を更に試験した。クリープは下記の通り定義される。

$\text{クリープ \%} = 100 \times (A(s, t) - B(s)) / B(s)$
但し $B(s)$ は荷重 S 運用後の試験部分の長さであり、

$A(s, t)$ は荷重 S 運用後の時間 t における試験部分の長さであり、 A 及び B は共に荷重の関数であり、 s は時間 t の関数である。

比較のため、商業ナイロンタイヤコード(6 デニール、強力 9.6 g/d) と米国特許出願セリアル番号第 2,252,888 号(1981年1月15日出願)に基づいて表面成長させその後で熱延伸して調製したポリエチレン繊維(1.0 デニール、強力 4.15 g/d)のクリープ試験を同様に行なつた。

試験結果を第 1 表に示す。

第 1 表

2.5°C 下におけるクリープ抵抗

荷重: 荷重荷重の 1.0%

クリープ %

荷重適用後	実施例 71	比較用のナイロ	表面成長及び延伸した。
時間、日	の繊維	ンタイヤコード	ポリエチレン
1	0.1	4.4	1.0
2	0.1	4.6	1.2
6	-	4.8	1.7
7	0.4	-	-
9	0.4	-	-
12	-	4.8	2.1
15	0.6	4.8	2.5
19	-	4.8	2.9
21	0.8	-	-
22	-	4.8	3.1
25	0.8	-	-
26	-	4.8	3.6
28	0.9	-	-

3.2	0.9	-	-
3.5	-	4.8	4.0
3.5	1.0	-	-
3.9	1.4	-	-
4.0	-	4.9	4.7
4.3	1.4	-	-
4.7	1.4	-	-
5.0	-	4.9	5.5
5.1	1.4	-	-
5.7	-	4.9	6.1
5.9	1.45	-	-

実施例7-1の織維は、破断荷重の1.0倍に等しい長期荷重下、2.3℃での50日間のクリープが1.4%であることが判る。比較用の高張ナイロンタイヤコード及び表面成形ポリエチレン織維の同様な試験条件下でのクリープは5%であつた。

実施例6-4、7-0及び7-1の織維の融点及び気孔率を測定した。融点はデュポン990差動熱量計を用いて測定された。試料をアルゴンガス囲気中

10℃/分の速度で加熱した。更には、実施例6-4、7-0及び7-1の織維の調製出発原料のポリエチレン粉の融点を測定した。

織維の気孔率は、密度勾配技術を用いてそれらの密度を測定し、同一出発ポリエチレン粉から調製した圧縮成形プラグクの密度と比較して決定した。(圧縮成形プラグクの密度は9.60 g/m³であつた。)

気孔率は以下のようにして計算した。

$$\text{気孔率} = \frac{9.60 - \text{織維密度}}{9.60} \times 100\%$$

結果は以下の通りであつた。

試料	融点℃	織維密度(g/m ³)	気孔率
ポリエチレン粉	13.8	--	--
実施例6-4の織維	14.9	9.82	0
実施例7-0の織維	14.9	9.76	0
実施例7-1の織維	15.1	9.51	1

実施例6-4、7-0及び7-1の織維が示す性質の組みの水準及び組合せ、すなわち少くとも30kg/dの強力、1000kg/dを超えるモジュラス、少く

とも7.5 GPa/m²の破断までの仕事及び50日間で5%未満のクリープ(2.3℃、破断荷重の1.0倍にて)、少くとも14.7℃の融点及び1.0倍未満の気孔率は今日まで達成されなかつと思われる。

以下の実施例では、織維性質に及ぼす第2溶剤の影響について説明する。

実施例10-0-10B

実施例2に記載のようして織維試料を調製したが、次の諸点を変更した。ヘリコーン混合機の底部排出開口部を採用して複合物形成を先ずギアーボンプに供給し、続いて単孔円錐形筋条ダイに供給した。筋条ダイの断面は、入口径の1.0mmから出口径の1.0mmまで7.5%均一カーテーパーを付けた。ギアーボンプ速度は、ダイへの複合物形成の供給速度が5.84 cm³/分となるように設定した。押出された筋条フィラメントを、筋条ダイの下部2.0mmに位置する水浴に通して冷却し、ゲル状態にした。ゲルフィラメントを2.5メートル/分の速度でボビン上に連續的に巻取つた。

ゲル織維のボビンを廻転して数種の相異なる溶剤に浸漬し、ゲルの液体成分であるパラフィン油を置換した。溶剤及びその沸点は次の通りである。

溶剤	沸点℃
ジエチルエーテル	34.5
ヨーベンタン	36.1
塩化メチレン	39.8
三塩化三フッ化エタン	47.5
ヨーヘキサン	68.7
四塩化炭素	76.8
ヨーヘブタン	98.4
ジオキサン	101.4
トルエン	110.6

溶剤交換ゲル織維を空氣で空気乾燥した。ゲル織維を乾燥すると各ケース共模様法が実質的に収縮した。驚くべきことに、ヤセロゲル織維の形状及び表面組織は、第2溶剤の沸点にはば比例して平滑な円錐形状から収縮してそれが断続された。すなわち、ジエチルエーテルから乾燥した織維は実質的に円錐状であつたのに對し、トルエン

第3表

150°Cで延伸したキセロゲル繊維の特性質

供給速度: 2.0 cm/min

実施例	第2溶剤	延伸比	強力 モジユラ 破断まで		
			F/d	F/d	仕事
100	TCTFE	1.6	23.3	74.0	5.0 6.5
101	TCTFE	2.18	29.4	85.0	4.5 8.1
102	TCTFE	3.21	55.9	124.0	4.5 9.1
103	TCTFE	4.02	57.4	154.0	3.9 9.2
104	TCTFE	4.93	39.8	158.0	4.0 9.6
105	n-hexane	2.43	28.4	108.0	4.8 8.0
106	n-hexane	2.65	29.9	92.0	5.0 9.4
107	n-hexane	3.20	31.9	115.0	4.5 8.7
108	n-hexane	3.37	32.0	114.0	4.5 8.4

実施例110

実施例5-9の手順に従い、乾燥粘度

12.8(デリカン中, 135°C)分子量およそ

 2.1×10^4 のアイソタクテフタボリブレン

12.8 gの8重量%溶液をパラフィン浴中200

にて調製した。ゲル繊維を6.1メートル/分に延伸した。パラフィン浴をTCTFEと溶剤交換し、ゲル繊維を室温で乾燥した。乾燥繊維を供給ロール速度2 cm/minにて25/1に延伸した。延伸は160°Cで1時間におたり系統的に行なつた。延伸は160°Cで1時間におたり系統的に行なつた。

繊維の特性質は次の通りであつた。

デニール	105
強力	9.6 g/d
モジユラス	164 g/d
伸び	115%
破断までの仕事	$9.2 \times 10^9 \text{ J/m}^3 (9280 \text{ インチポンド/立方インチ})$

実施例111-486

実施例2に於けるように一連のキセロゲル繊維試料を調製したが、浴槽流れ速度を調節するためギアーボンプを使用した。また下記の材料及び方法のパラメータを復々変更した。

- a ポリエチレン1 V(分子量)
- b 密合物ゲル密度
- c ダイの出口径

d ダイ尖角(円錐状オリフィス)

e 紡糸速度

f 浴槽流れ速度

g 急冷距離

h ゲル繊維発取速度

i キセロゲル繊維デニール

調製された各キセロゲル繊維試料を、浴槽シールした長さ1.5メートルの熱管内で延伸し、繊維入口を100°C, 繊維出口を140°Cに延伸した。浴槽への繊維供給速度は4 cm/minであつた。(これらの条件下では実際の繊維基準は入口から15 cm離れた位置での質量の1°C以内であつた。)延伸比を系統的に増大させて各試料を逐次延伸した。これらの実験の独立変数を以下に要約する。

東京物産機器(4.1/3)

11.5-実施例112-189-237-241,

251-300-339-571

15.5-実施例111-126-138-140,

167-171-204-236,

242-243-372-449-457-459

	インチ	ミリメートル
12.7-実施例12.7-15.7, 14.1-16.6, 19.0-20.5, 24.4-25.0, 30.1-33.8		3.66-3.71, 及び4.60- 4.66
20.9-実施例4.50-4.56, 4.67-4.86 <u>ゲル強度</u>	0.08	2 実施例11.1-16.6, 17.2- 23.6, 24.2, 24.5, 26.1 -27.5, 27.7-28.1, 29.1-30.0, 30.7-31.6, 33.9-36.5, 37.2-45.9, 及び4.67-4.86
5.6-実施例12.7-15.7, 14.1-14.9, 16.7 -17.1, 19.0-20.5, 24.4-26.0, 27.4-27.6, 29.1-30.6, 33.9-37.1		<u>ダイ角(底)</u>
6.6-実施例11.1-12.6, 13.8-14.0, 20.4 -23.6, 24.2-24.5, 37.2-41.8, 43.1-48.6		0%-実施例12.7-15.7, 14.1-14.9, 26.1 -28.1, 30.7-31.6, 33.9-36.5, 41.9-43.0
7.6-実施例15.0-16.6, 17.2-18.9, 23.7 -24.1, 26.1-27.5, 27.7-29.0, 30.7-33.8		7.5%-実施例11.1-12.6, 13.8-14.0, 16.7 -17.1, 20.4-24.3, 25.1-26.0, 30.1-30.6, 31.7-33.8, 37.2- 41.8, 43.1-48.6
インチ ミリメートル		15%-実施例15.0-16.6, 17.2-20.5, 24.4- 25.0, 28.2-30.0, 36.6-37.1
0.04 1 実施例16.7-17.1, 23.7- 24.1, 24.4-26.0, 27.4 -27.6, 28.2-29.0, 30.1-30.6, 31.7-33.8,		

筋 素 価 度	
18.0°C-実施例17.2-20.5, 23.7-24.1, 30.1-32.2, 33.9-37.1	4.19-4.24, 4.50-4.59, 4.67-4.81
20.0°C-実施例11.1-12.6, 13.8-14.0, 16.7-17.1, 20.4-23.6, 24.2 -24.5, 37.2-48.6	4.57±0.02 - 実施例0.4-20.8, 23.0-23.6, 5.77-5.79, 4.08-4.11,
22.0°C-実施例12.7-13.7, 14.1-16.6, 24.4-30.0, 23.2-33.8, <u>滑 摩 滑 滑 (cm²/分)</u>	5.85±0.05 - 実施例11.1-11.5, 12.3-13.4, 14.6-14.9, 15.3-16.1, 16.7-17.1, 18.0-19.5, 20.2-20.5, 20.9-21.5, 22.5-22.9, 23.8-23.9, 24.1-25.6-25.9, 26.6- 27.6, 28.5-28.7, 29.4- 30.0, 30.2-30.3, 30.7- 30.9, 31.5-31.7, 32.1- 32.6, 33.5-33.8, 36.1- 36.7, 37.1, 37.3-37.6, 39.2-39.4, 39.8-40.0, 41.5-41.8, 43.1-43.5, 48.2-48.6
29.2±0.02-実施例11.6-12.2, 13.5-14.5 15.0-15.2, 16.2-16.6, 17.2-17.5, 19.6-20.1, 21.4-22.2, 23.7, 24.0, 24.2-24.5, 25.1-25.5, 26.0-26.5, 27.7-28.4, 28.8-29.3, 30.1, 30.4- 30.6, 31.0-31.2, 31.8- 32.0, 34.7-36.0, 36.8- 37.0, 37.2-39.5-39.7, 40.1-40.7, 41.2-41.4,	6.07 - 実施例3.59-3.46 8.76 - 実施例3.80-3.91

8.8.8	- 実施例246-250	467-486
11.7.1±0.03 - 実施例434-437, 445-	22.5 572 307-312, 339-349	
449	23.6 600 111-115, 138-140	
17.2.9 - 実施例438-440	24.0 610 141-157, 174-182,	199-205, 209-221,
		244-245, 287-292,
インチ ミリメートル 実施例		297-300, 303-306,
5.5 14.0 116-126		319-322, 331-338,
6.0 15.2 127-137, 158-166,		372-392-394,
17.2-173, 183-198,		412-418, 460-466
22.2-229, 240-245,		
24.6-259, 282-286,		
29.3-296, 301-302,	以上の各種条件全ての下で、巻取り速度は9.0	
32.3-330, 366-368,	から162.3cm/分。ヤセロゲル繊維デニールは	
39.8-407, 419-430	9.8から16.15K。延伸比は5から17.4K。	
6.5 16.5 26.8-27.3, 27.7-28.1	強力は9から46MPa/デニールK。引張りセジユ	
7.7 19.6 16.7-17.1	ラスは2.18から17.00MPa/デニールK。伸び	
13.0 35.0 45.0-45.5	は2.5から2.94%に。破断までの仕事は1から	
14.5 36.8 57.7-59.1	2.7GJ/m ² に変化した。	
15.0 38.1 25.0-25.6, 40.8-41.1,	強力が少くとも3.0MPa/デニール(2.5GPa),	
	モジスク拉斯が少くとも1000%/デニール(8.5	

GPa)の繊維を製造する各実施例の結果を以下表に示す。

試験表

実施例	キセロゲル繊維アーナール	延伸比	延伸成形の諸性質			破断までの仕事 (GJ/m ³)
			強 力 kg/den	モジュラス kg/den	伸 び %	
1 1 3	1 5 9 9.	5 0.	3 1.	1 0 9 2.	4 0	1 2.
1 1 4	1 5 9 9.	5 7.	3 4.	1 3 5 6.	3 6	1 2.
1 1 5	1 5 9 9.	7 2.	3 7.	1 4 9 0.	3 5	1 3.
1 1 9	1 8 5 7.	6 5.	3 5.	1 2 5 7.	4 2	1 1.
1 2 2	1 2 8 9.	5 7.	3 2.	9 8 8.	4 5	1 4.
1 2 6	4 4 0.	4 1.	3 1.	1 0 5 1.	4 5	1 3.
1 2 8	1 2 6 0.	2 8.	3 1.	8 1 6.	5 5	1 6.
1 3 0	1 2 6 0.	3 5.	3 5.	9 8 1.	4 5	1 5.
1 3 1	1 2 6 0.	4 5.	3 5.	1 1 7 9.	4 0	1 4.
1 3 2	1 2 6 0.	4 0.	3 7.	1 2 6 1.	4 5	1 6.
1 3 3	1 2 6 0.	3 9.	3 0.	9 8 3.	4 0	1 1.
1 3 4	1 2 6 0.	5 3.	3 6.	1 5 1 3.	4 0	1 3.
1 3 5	2 8 2.	2 6.	2 9.	1 0 6 2.	5 5	1 0.
1 3 6	2 8 2.	2 6.	3 0.	1 0 5 4.	5 5	1
1 3 7	2 8 2.	3 7.	3 0.	1 2 6 1.	3 5	1 0.

実施例	キセロゲル繊維アーナール	延伸比	延伸成形の諸性質			破断までの仕事 (GJ/m ³)
			強 力 kg/den	モジュラス kg/den	伸 び %	
1 4 0	1 6 8.	2 5.	2 6.	1 0 4 1.	3 5	9
1 4 5	5 6 8.	4 0.	3 0.	1 1 5 7.	4 0	1 2.
1 4 6	2 3 1.	2 1.	3 2.	7 6 3.	4 0	1 4.
1 4 7	2 3 1.	2 5.	3 6.	1 1 7 5.	4 2	1 6.
1 4 8	2 3 1.	2 2.	3 5.	1 1 5 1.	4 0	1 5.
1 4 9	2 3 1.	1 8.	3 1.	1 0 9 0.	4 0	1 3.
1 5 1	2 7 3.	3 1.	2 8.	1 1 1 7.	3 5	1 0.
1 5 7	1 4 4 4.	6 4.	2 9.	1 1 8 2.	3 0	1 0.
1 6 0	4 0 8.	3 5.	3 0.	1 1 2 4.	4 0	1 2.
1 6 4	1 3 8 5.	5 6.	3 2.	1 2 1 0.	4 0	1 2.
1 6 6	1 3 8 5.	5 9.	3 3.	1 1 6 8.	4 0	1 2.
1 6 8	5 4 4.	2 6.	3 0.	7 2 1.	5 0	1 5.
1 6 9	5 4 4.	4 1.	3 2.	1 1 8 8.	4 0	1 2.
1 7 0	5 4 4.	2 6.	3 0.	1 0 6 0.	4 0	9
1 7 1	5 4 4.	2 9.	3 1.	1 1 7 2.	4 0	1 1.
1 7 9	1 0 1 7.	6 8.	2 9.	1 1 7 9.	4 0	1 1.
1 8 2	3 5 2.	6 5.	3 3.	1 1 4 6.	3 7	1 3.

実施例	モセロゲル繊維グニール	延伸比	強 力	モジユラス	伸 び	破断までの仕事
			kg/den	kg/den	%	(GJ/m ²)
189	195.8	4.4	2.7	1050.	3.5	1.0
195	885.	5.9	3.1	1150.	4.0	1.1
201	496.	3.5	2.9	1082.	4.0	1.1
206	846.	5.7	3.1	955.	4.5	1.2
208	846.	6.3	3.5	1259.	3.5	1.3
212	568.	5.5	3.9	1428.	4.5	1.7
213	368.	4.9	3.5	1311.	4.0	1.4
220	1203.	8.1	3.4	1069.	4.0	1.3
221	1200.	6.0	3.0	1001.	4.0	1.1
227	1607.	4.2	3.0	1050.	4.0	1.2
228	1607.	4.7	3.0	1114.	3.5	1.0
229	1607.	5.5	3.5	1216.	4.0	1.3
233	1060.	5.4	3.0	914.	4.5	1.2
235	1060.	5.0	3.7	1279.	4.1	1.4
236	1060.	7.4	4.5	1541.	4.0	1.9
245	183.	2.5	2.6	1014.	4.0	1.1
247	247.	1.6	5.0	1005.	4.5	1.4
248	247.	1.0	5.0	1100.	4.0	1.1

実施例	モセロゲル繊維グニール	延伸比	強 力	モジユラス	伸 び	破断までの仕事
			kg/den	kg/den	%	(GJ/m ²)
249	247.	1.1	3.1	1132.	4.0	1.2
250	247.	1.9	3.7	1465.	3.8	1.5
251	165.	3.4	3.1	1032.	4.5	1.3
252	165.	5.5	3.1	998.	4.5	1.3
254	165.	4.1	3.1	1116.	4.0	1.1
255	165.	4.0	2.9	1115.	4.0	1.0
272	1200.	4.1	2.4	1122.	3.0	8.
273	1200.	6.4	2.7	1261.	2.5	7.
274	154.	2.7	3.0	854.	4.5	1.3
275	154.	4.4	3.2	1065.	4.5	1.2
276	154.	5.8	3.0	1054.	4.0	1.0
280	291.	3.9	3.0	978.	4.0	1.2
281	291.	4.3	2.9	1072.	4.0	1.1
284	254.	3.0	3.2	1094.	4.5	1.4
308	985.	2.7	5.0	904.	4.3	1.2
309	985.	3.4	5.5	1214.	3.8	1.2
311	506.	3.0	3.1	994.	4.4	1.4
312	506.	5.0	5.2	1045.	4.0	1.5

実施例	キセロゲル繊維デニール	延伸比	強 力 g/den	モジユラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m ³)
3 1 4	1 2 5 4.	4 5.	3 7.	1 3 2 0.	4.0	1 2.
3 1 5	3 4 4.	2 5.	3 0.	9 7 0.	4.0	1 1.
3 1 7	2 5 4.	2 9.	3 2.	1 2 7 0.	3.5	1 1.
3 2 0	1 9 0.	2 9.	3 0.	1 0 6 0.	4.0	1 2.
3 2 2	5 0 7.	2 5.	2 9.	1 0 3 0.	4.0	1 1.
3 2 3	3 4 0.	2 5.	3 4.	1 2 9 5.	4.1	1 5.
3 2 4	3 4 0.	2 3.	3 5.	9 9 6.	4.4	1 4.
3 2 5	5 4 0.	3 0.	3 7.	1 2 4 1.	4.1	1 5.
3 2 6	3 4 0.	3 5.	3 9.	1 4 8 0.	3.7	1 4.
3 2 7	5 7 5.	2 4.	3 0.	9 2 0.	4.5	1 4.
3 2 8	3 7 3.	2 7.	3 4.	1 0 8 0.	4.5	1 6.
3 2 9	3 7 3.	5 0.	5 6.	1 5 4 9.	4.0	1 4.
3 3 0	5 7 5.	5 5.	3 7.	1 5 7 7.	3.9	1 4.
3 3 2	2 1 8.	3 4.	3 5.	1 5 2 0.	3.9	1 4.
3 3 3	2 1 8.	5 0.	5 7.	1 3 6 4.	4.0	1 6.
3 3 4	2 1 8.	5 0.	5 1.	1 1 7 2.	3.9	1 2.
3 3 5	3 2 6.	2 6.	5 7.	1 2 6 0.	4.5	1 6.
3 3 6	5 2 6.	5 0.	3 9.	1 3 8 7.	4.2	1 6.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延伸比	強 力 g/den	モジユラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m ³)
3 3 7	3 2 6.	4 2.	4 2.	1 4 5 4.	4.0	1 8.
3 3 8	3 2 6.	4 2.	3 7.	1 4 4 0.	3.9	1 5.
3 3 9	3 4 9.	5 5.	2 9.	1 3 3 0.	5.5	9.
3 4 5	3 4 9.	3 1.	2 9.	1 0 0 7.	4.5	1 4.
3 4 6	3 4 9.	5 1.	3 4.	1 1 6 5.	4.3	1 4.
3 5 7	7 7 2.	4 5.	3 1.	9 9 0.	4.4	1 6.
3 5 8	7 7 2.	5 1.	2 7.	1 3 5 6.	5.0	1 1.
3 5 9	7 7 2.	5 8.	3 2.	1 2 4 0.	3.7	1 2.
3 6 0	7 7 2.	5 9.	3 3.	1 2 2 3.	3.8	1 3.
3 6 4	2 9 3.	4 7.	3 8.	1 4 0 7.	4.5	1 7.
3 7 5	1 6 1 3.	5 0.	3 0.	9 6 0.	4.1	1 1.
3 7 9	7 9 1.	4 6.	3 2.	1 1 1 0.	3.9	1 2.
3 8 2	1 0 5 6.	6 8.	3 4.	1 2 8 0.	3.7	1 2.
3 8 3	9 2 1.	5 1.	3 1.	1 0 9 0.	4.0	1 4.
3 8 6	1 0 5 7.	8 9.	3 4.	1 2 5 0.	5.8	1 3.
3 8 7	9 8 4.	5 8.	3 3.	1 0 1 0.	4.3	1 4.
3 9 4	2 3 0.	2 9.	3 1.	9 8 2.	4.3	1 3.
4 0 0	4 2 7.	5 2.	3 0.	9 7 0.	4.1	1 2.

実施例	モセコグル繊維アーチル	延伸比	強 力	モジュラス	伸 び	破断までの仕事	
						kg/den	(GJ/m ³)
4 0 5	1 5 8 5.	3.9	3 3.	1 1 2 4.	3.6	2 4.	
4 0 7	1 5 8 5.	1 7 4.	3 2.	1 0 4 0.	4.0	1 3.	
4 1 8	1 3 7 0.	5 1.	3 3.	1 1 6 0.	5.7	1 1.	
4 1 9	3 4 4.	2 5.	3 0.	1 1 7 0.	3.8	1 1.	
4 2 1	1 1 9 5.	5 0.	3 1.	8 8 0.	4.6	1 4.	
4 2 2	1 1 9 5.	5 2.	3 5.	1 2 2 0.	3.9	1 3.	
4 2 3	1 1 9 5.	5 1.	3 4.	1 3 1 0.	3.4	1 1.	
4 2 4	1 1 9 5.	5 0.	3 6.	1 3 9 0.	3.6	1 3.	
4 2 6	1 3 1 5.	3 2.	3 0.	8 6 0.	4.4	1 2.	
4 2 7	1 3 1 5.	4 2.	3 3.	1 1 6 0.	3.9	1 3.	
4 2 8	1 3 1 5.	4 6.	3 4.	1 1 7 0.	3.8	1 3.	
4 2 9	3 9 5.	1 9.	3 5.	8 4 0.	4.5	1 2.	
4 3 0	3 9 5.	2 5.	3 1.	1 1 0 0.	3.9	1 3.	
4 3 5	1 4 5 5.	3 6.	3 1.	9 2 0.	4.3	1 2.	
4 3 6	1 4 5 5.	4 3.	3 1.	1 1 2 0.	3.6	1 1.	
4 3 7	1 4 5 5.	5 1.	3 3.	1 0 6 0.	3.3	1 1.	
4 4 0	1 5 1 6.	3 7.	3 2.	1 1 3 0.	4.0	1 3.	
4 4 1	4 5 3.	3 1.	3 2.	9 9 0.	4.7	1 4.	

実施例	モセコグル繊維デニール	延伸比	強 力	モジュラス	伸 び	破断までの仕事	
						kg/den	(GJ/m ³)
4 4 2	4 5 3.	4 9.	3 9.	1 3 2 0.	4.4	1 8.	
4 4 3	4 5 3.	3 4.	3 3.	1 0 6 0.	4.4	1 3.	
4 4 4	4 5 3.	5 5.	3 6.	1 4 1 0.	3.6	1 4.	
4 4 6	4 0 2.	2 8.	3 0.	1 1 0 7.	4.0	1 1.	
4 4 7	4 0 2.	2 2.	3 0.	8 7 0.	5.0	1 4.	
4 4 8	4 0 2.	3 4.	3 6.	1 1 7 5.	4.5	8.	
4 4 9	4 0 2.	3 8.	3 7.	1 2 5 6.	4.3	1 5.	
4 5 1	4 6 1.	3 3.	3 3.	1 0 7 0.	4.4	1 4.	
4 5 2	4 6 1.	3 8.	3 5.	1 1 5 0.	4.1	1 3.	
4 5 3	4 6 1.	4 0.	3 5.	1 2 2 0.	3.7	1 2.	
4 5 4	6 4.	1 4.	3 4.	1 0 8 0.	4.7	1 3.	
4 5 5	6 4.	1 7.	3 5.	1 2 6 3.	3.4	1 1.	
4 5 6	6 4.	2 6.	4 0.	1 4 5 3.	3.8	1 2.	
4 6 0	2 6 8.	3 2.	3 5.	1 2 2 0.	4.3	1 5.	
4 6 2	2 6 8.	2 9.	3 4.	1 1 1 0.	4.2	1 4.	
4 6 3	2 6 8.	3 2.	3 4.	1 1 1 0.	4.1	1 6.	
4 6 4	2 6 8.	4 3.	4 0.	1 3 9 0.	3.9	1 5.	
4 6 5	4 2 0.	5 3.	4 1.	1 5 5 0.	3.7	1 6.	

実施例	キセロゲル繊維デニール	延伸比	強力	モジユラス	伸び	破断までの仕事	
						y/den	y/den
4.6.6	4.2.0.	2.7.	5.1	1.010.	4.0		1.2.
4.6.7	3.7.1.	2.4.	5.1	9.60.	4.4		1.3.
4.6.8	3.7.1.	6.5.	4.5.	1.560.	5.9		1.7.
4.7.0	1.2.5.4.	4.0.	5.5.	1.100.	4.1		1.5.
4.7.1	1.2.5.4.	4.5.	5.7.	1.190.	4.0		1.4.
4.7.2	1.2.5.4.	4.5	3.8	1.520.	4.0		1.4.
4.7.3	1.2.5.4.	6.6	3.9	1.600.	3.5		1.3.
4.7.4	2.1.0.	4.4	4.5	1.700.	3.5		1.5.
4.7.5	2.1.0.	2.1	5.4	1.170.	4.0		1.2.
4.7.6	2.1.0.	2.7	5.8	1.420.	3.6		1.4.
4.7.9	1.2.2.7.	5.0	3.4	1.180.	4.1		1.4.
4.8.0	1.2.2.7.	4.8	5.5	1.140.	4.1		1.5.
4.8.1	1.2.2.7.	4.4	5.5	1.250.	4.1		1.4.
4.8.3	1.2.9.4.	2.9	3.1	1.000.	4.3		1.3.
4.8.4	1.2.9.4.	4.2	5.6	1.350.	3.7		1.4.
4.8.5	3.4.0.	2.6	3.2	1.160.	5.8		1.1
4.8.6	3.4.0	1.8	2.7	1.020.	4.1		1.1

織物性質と方法及び材料のパラメーターとの関係を定めるため、既存値に重記の実施例を含め、実施例111-486の全データを、多直線形回帰分析法により統計分析した。織維強力に関して得られた回帰方程式は以下の通りであつた。

$$\begin{aligned}
 \text{強力} &= 9.88 + 2.2211V + 1.147C + \\
 &\quad 1.948TM' + 0.8222Q' - 1.167L' \\
 &\quad - 2.458D0' + 0.5328R - 0.726 \\
 &\quad 1V'DA' + 1.3991V'TM' + 0.534 \\
 &\quad 1V'L' + 0.0461V'SR - 0.754 \\
 &\quad C'DA' - 0.391C'Q' - 0.419D0' \\
 &\quad - 1.527D'TM' + 0.5366D'L' - \\
 &\quad 0.577DA'TM' - 0.790DA'Q' - \\
 &\quad 0.034DA'SH - 0.049TM'SR + \\
 &\quad 0.809Q'L' - 0.5135Q'D0' - 0.344 \\
 &\quad (1V')^2 + 0.115(L')^2 + 0.564 \\
 &\quad (D0')^2 - 0.00237(SH^2)
 \end{aligned}$$

但し、 $1V' = (\text{重合度} V \times 4L'/P - 1.44)/3.1$

$$C' = \text{ゲル濃度} \% - 6$$

$$TM' = (\text{紡糸濃度} C - 200)/20$$

$$Q' = (\text{紡糸速度} / 分 - 4.58) / 1.46$$

$$L' = (\text{急冷距離インチ} - 15) / 9$$

$$D0' = 1.4427 \log(\text{キセロゲル繊維デニール} / 500)$$

$$SH = \text{延伸比} (\text{キセロゲル繊維デニール} / \text{延伸繊維デニール})$$

$$DA' = (\text{ダイ角度} ^\circ - 7.5) / 7.5$$

$$D' = (\text{ダイ出口幅インチ} - 0.06) / 0.02$$

該回帰分析の統計量は以下の通りである。

$$F\text{比} (2.6546) = 6.9$$

$$\text{有意水準} = 99.9\%$$

$$\text{標準誤差} = 2.6 \text{ グラム/デニール}$$

強力を 1% / 4 増大させるために要する因子の変化の大きさを考慮すると実験空間の中心部付近に於けるこれらの諸効果は要約できるが、結果は以下の通りである。

因 子	強力を 1.9/d 増大させるために 要する因子変化
I V	+1 d L/p
曲度	+1 重量多
筋系密度	+1.0 C
筋系速度	± (ナムル) cm/分
ダイ径	-0.010 インチ
ダイ角度	-2 度
延伸距離	-4 インチ
ヤセロゲル繊維アーナー	-2.5
延伸比	+2/1

重合物 I V の増大、ゲル曲度の増大、筋系密度の上昇、ダイ径の減少、急角距離の減少、ヤセロゲル繊維の減少、延伸比の増大及び 0°ダイ角度（直角な毛細管）により繊維の強力は増大した。

本発明の方針は、所望の繊維性質を發揮するための実験的調査を可能とすること及び調査可証性及び柔軟性が先行技術のそれよりも優れていることが理解されるであろう。

これらの実験に於て、繊維モジユラスに対する

方法パラメーターの効果は、これら変数の強力に対する効果に一般に平行する。繊維モジユラスと強力との相関関係は以下の通りであつた。

$$\text{モジユラス } f/d = 4.2 (\text{強力 } f/d) - 2.58$$

モジユラスと強力との相関の有意性は 99.99% であつた。モジユラスの標準誤差見積りは 10.7 %/d であつた。

これらの実験例の結果のうち、多数のものが先行技術の方法で得られたものより高い強力及び/又は高いモジユラスを示したことは推測されねばならない。

医療及び歯科用を、数種のヤセロゲル及び延伸繊維につき測定した。

実験例	ヤセロゲル繊維		延伸繊維	
	密 度	気孔率	密 度	気孔率
487	kg/m ³	%	kg/m ³	%
115	934	2.7	—	—
122	958	0.2	965	0
126	958	0.2	—	—
182	906	5.6	940	2.1

これら試料の気孔率は、前記の先行技術方法でのそれらと比較して実験的に低かつた。

実験例 487-583

以下のマルチフィラメントの筋系及び延伸に関する実施例では、実施例 2 に記載のように重合物溶液を調製した。ギアポンプを用いて溶液の流れを調節しながら、該溶液を 1.6 孔筋系ダイに通して筋糸とした。筋糸ダイの孔は長さ対比の比が 2.5/1 の直角な毛細管であつた。各毛細管の前面には次角 60° の円錐状入口部を設けた。

マルチフィラメント筋系ケーブルを、筋糸ダイのすぐ下に位置する水浴に通すことにより、急角してゲル状態にした。ゲルケーブルを孔あきダイチューブ上面に巻取つた。

実験例 485-495

マルチフィラメントケーブルの一端「乾燥延伸」ゲルケーブルの巻取りチューブを大型 TCTF レバー装置内で TCTF で拉出しそのままの状態であるパラフィン本筋糸と置き換えた。ゲル繊維をチューブから巻取つし、空氣で TCTF で筋糸を基

発させた。

乾燥ヤセロゲルケーブルを低速供給ゴムツト及び遊びロールで、密着シールした筋管を経て、高速駆動の第 2 ゴムツト及び遊びロール上面に通して延伸した。延伸糸を巻取機に集めた。

ケーブルが供給ゴムツトを出て筋管に入る前の間にケーブルは一箇延伸（約 2/1）されることが注目された。幹括延伸比、すなわちゴムツトの表面速度間の比を以下に記す。

実験例 487-495 では、1.6 フィラメント筋糸ダイの各孔の径は 1 ミリメートル (0.040 インチ) であり、筋糸密度 2.200/cm (筋管内での) 延伸速度 1.40/cm、延伸中の供給ロール速度は 4.0cm/min であつた。実験例 487-490 での重合物 I V は 1.7.5 であり、ゲル曲度は 7 重量多であつた。実験例 491-495 での重合物 I V は 2.26 であつた。ゲル曲度は、実験例 491 では 9 重量多、実験例 492-495 では 8 重量多、実験例 494 及び 495 では 6 重量多であつた。ダイ表面から筋浴までの距離は、実験例 487-488, 499,

及び495では7.52cm(3インチ)、実施例490-493では15.2cm(6インチ)であつた。
その他の紡糸条件及び最高ヤーンの諸性質は次の通りであつた。

ヤーンの諸性質

実施例	紡糸速度 m/分-フィラメント	ゲル纖維巻取速度 m/分	延伸比	デニール	強力		モジュラス kg/d	伸び %	破断までの仕事 GJ/m ³
					f/d	g/d			
487	1.67	117.6	3.5	41	3.6	157.0	3.3	1.3	
488	2.86	49.1	2.5	15.6	2.7	109.8	3.7	1.0	
489	2.02	55.7	2.5	15.2	2.9	106.2	3.6	1.0	
490	2.02	33.7	3.0	12.6	3.1	127.5	3.5	1.1	
491	1.98	16.2	2.5	15.1	3.5	160.4	3.0	1.1	
492	1.94	22.5	2.5	22.7	2.9	125.1	3.3	1.1	
493	1.94	22.5	3.0	14.3	3.4	140.6	3.3	1.2	
494	1.99	30.3	3.0	12.9	3.4	151.9	3.4	1.2	
495	1.99	30.3	3.5	11.2	3.5	149.9	3.2	1.3	

実施例496-501

マルチフィラメントヤーンの一脱「強度延伸」

いまだパラフィン油を含有する巻取りグルヤーンを、直進供給ゴムテクト及び遊びロールで、宿毛シールした蒸留を経て高速運動の第2ゴムテクト及び遊びロール上に通して延伸した。ヤーンが供給ゴムテクトを出て熱管に入る底の間でヤーンが一様延伸される(約2/1)ことが注目された。線張延伸比すなわちゴムテクトの表面速度間の比を以下に記す。延伸ではパラフィン油が実質的に蒸発することはなかつた。(パラフィン油の蒸気圧は14.9°Cで0.001気圧である。)しかしながら、グルヤーンのパラフィン油含量の半分が延伸中に放出した。該延伸グルヤーンをソフトスレー装置内でTUTERKにて抽出し、続いて着色して強度で乾燥した。

実施例496-501の各々に於て、紡糸密度は2.20g/cm²、グルヤーンは6重糸、紡糸ダイから水槽までの距離は7.6cm(3インチ)であつた。

実施例496及び499-501での紡糸ダイの

各孔の径は0.1cm(0.040インチ)であつた。実施例497及び498に於ける孔径は0.075cm(0.030インチ)であつた。実施例496及び494-501に於ける重合物IVは17.5gであつた。実施例497及び498での重合物IVは22.6であつた。その他の条件及び織物ヤーンの諸性質は以下の通りであつた。

グ ル 織 物

実施例	紡糸速度 m/分	各部速度 cm/分	延 伸	延伸比	デニール	強 力	モジユラス	伸 び	延伸までの仕事 GJ/m ²	
									前	後
496	2.02	313	140	2.2	206	25	1022	3.7		9
497	1.00	310	140	1.25	156	28	1041	3.6		9
498	1.00	310	140	1.5	94	32	1589	2.8		9
499	2.02	313	120	2.0	215	50	1108	4.5		14
500	2.02	313	120	2.25	192	50	1165	4.2		13
501	2.02	313	120	2.0	203	27	1008	4.2		11

実施例502-533

以下の実施例では、同一初期パッケのヤーンを方式の異なる2段法で延伸したときの比較を行なう。延伸は全て接着シールした熱管内で行なつた。

実施例502

ゲルヤーンの調査

実施例2に記載するような22.6tVポリエチレンの6重巻油膜からゲルヤーンを調製した。

16孔×0.075cm(0.030インチ)のダイを用いて該ヤーンを調査した。延伸速度は220°C、延伸速度は $1\text{cm}^3/\text{分}$ 、フィラメントであつた。ダイ面から卷き始めまでの距離は7.6cm(3インチ)であつた。各板温度は308°C/分であつた。16フィラメントゲルヤーンを3ロール組合せて一括に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルヤーンを得た。

「復一強」式("WBT-RET")延伸

本方式ではパラフィン油含有ゲルヤーンを2周延伸した。第1段では前記実施例502に記載の16フィラメントゲルヤーンを3ロール組合せて一括に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルヤーンを得た。

延伸条件は延伸速度120°C、供給速度3.5cm/分、延伸比12/1であつた。この点で第1段延伸ゲルヤーンの小試料をTUTERで抽出し、乾燥し、引張り性質を試験した。結果を実施例503として以下に示す。

第1段延伸ゲルヤーンの残りを1m/分の供給速度で内延伸した。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的性質を以下に記す。

実施例	第2段 延伸温 度°C	第2段 延伸比	デニール	強力 g/d	強力 g/d
503	—	—	504	2.2	
504	150	1.5	320	2.8	
505	150	1.75	284	2.9	
506	150	2.0	242	3.3	
507	140	1.5	303	3.1	
508	140	1.75	285	3.2	
509	140	2.25	222	3.1	
510	145	1.75	285	3.1	
511	145	2.0	226	3.2	

実施例	第2段 延伸温 度°C	第2段 延伸比	デニール	強力 g/d
512	145	2.25	205	3.1
513	150	1.5	310	2.8
514	150	1.7	282	2.8
515	150	2.0	225	3.3
516	150	2.25	212	3.1

実施例	モジユラス	伸び	破断まで の仕事 GJ/m ²	融点*
513	1046	3.0	9	---
514	1254	2.9	8	---
515	1436	2.9	9	---
516	1621	2.6	8	152,160

*未延伸ヤセロゲル繊維は158°Cで融解した。

実施例	モジユラス g/d	伸び %	破断まで の仕事 GJ/m ²	融点 °C
503	614	5.5	1.2	147
504	1259	2.9	8	147
505	1396	2.6	8	150,157
506	1423	2.8	9	147
507	1280	3.1	9	147
508	367	3.0	9	149,155
509	1577	2.6	8	147
510	1357	3.0	9	147
511	1615	2.7	8	147
512	1583	2.5	8	151,156

実施例515の繊維の密度の測定結果は98.0kg/m³であつた。従つて繊維の密度は圧縮成形プラグの密度より高く、気孔率は実質的にゼロであつた。

実施例517-522

「復一乾」式("WBT-DRY")延伸

本方式ではゲルヤーンを一度延伸して次にTUTERで抽出し、乾燥後再度延伸した。

第1段では、実施例502に記載の16フィラメントゲルヤーンを3ロール組合せて一括に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルヤーンを調製した。第1段の延伸条件は延伸温度120°C、供給

速度 3.5 cm/分、延伸比 1.2 / 1 であつた。

第 1 段延伸ゲルヤーンをソフタスレー装置内で TOTERIC にて抽出し、希臘して室温で空気乾燥し、次に乾燥状態で低速速度 1 m/分にて第 2 段の延伸を施した。その他の第 2 段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的諸性質を以下に示す。

実施例	第 2 段	第 2 段	デニール	強 力	モジュラス	伸 び	破断までの不 常	融 点 ℃
	延伸速度 ℃	延 伸 比	ρ/d	ρ/d	%	GJ/m ²		
517	13.0	1.25	39.0	2.2	119.5	5.0	7	---
518	13.0	1.5	33.2	2.6	127.9	2.9	7	150, 157
519	14.0	1.5	32.8	2.6	129.1	5.0	8	---
520	14.0	1.75	30.5	2.7	125.9	2.7	8	150, 159
521	15.0	1.75	29.2	3.1	142.7	3.0	9	---
522	15.0	2.0	24.6	3.1	163.2	2.6	8	152, 158

実施例523-533

「乾一乾」式 ("DRY-DRY") 延伸

本方式では実施例502で記載のグルヤーンをTCTFEで抽出して乾燥し、次に第2段で延伸した。第1段では、16フィラメントヤーンを3ロール組合せて一緒に延伸し、48フィラメントの延伸ヤセログルヤーンを調製した。第1段延伸条件は延伸速度120°C、供給速度3.5m/分、延伸比10/1であつた。第1段延伸ヤセログルヤーンの諸性質を以下の実施例523に記す。第2段延伸での供給速度は1m/分であつた。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的諸性質を以下に記す。

実施例	延伸速度 °C	延伸比	デニール	強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	破断までの仕事 GJ/m ²	融 点 °C
523	-	-	892	2.1	564	4.3	9	146・153
524	130	1.5	387	2.4	915	3.1	7	-
525	130	1.75	325	2.5	1048	2.3	6	150・158
526	140	1.5	306	2.8	1158	2.9	8	-
527	140	1.75	311	2.8	1129	2.9	8	-
528	140	2.0	286	2.4	1217	2.3	6	150・157
529	150	1.5	366	2.6	917	3.3	8	-
530	150	1.75	300	2.8	1170	3.0	8	-
531	150	2.0	273	3.1	1358	3.8	8	-
532	150	2.25	200	3.2	1410	2.2	8	-
533	150	2.5	216	3.5	1514	2.5	8	152・156

実施例529の繊維の密度を測定すると 9.40
 g/m^3 であった。繊維の気孔率は從つて2%であつた。

実施例534-542

マルチフィラメントヤーンの多段延伸

以下の実施例では、2種の昇温下延伸と第1段を室温で行なう3段延伸の比較を行なう。これらの実施例では同一初期パクタの重合加熱法を使用した。

実施例534

未延伸ゲルヤーンの調製

実施例2に記載のように、IV2.26のボリキテレンヤーンの6重量%溶液を調製した。16フライメントのヤーンを筋糸し、実施例502と同様に巻取つた。

実施例535

室温延伸によるゲルヤーンの調製

実施例534に記載のように調製した未延伸ゲルヤーンを、筋糸巻取り速度に設定した第1ゴダクトから表面速度 $6.16 \text{ cm}/\text{分}$ にて作用する第

2ゴダクトへ連続的に導いた。実施例540-542のみは筋糸時のゲル繊維を筋糸工程とインラインICで室温で $2/1$ に延伸した。1回延伸ゲル繊維をチューブ上に巻取つた。

実施例536-542

実施例534及び535にて調製した16フライメントのゲルヤーンを昇温下で2度延伸した。前る操作の第1段では、室温シールした筋管にゲルヤーンを $3.5 \text{ cm}/\text{分}$ にて供給し、 120°C に維持した。第2段の昇温下延伸ではゲルヤーンを $1 \text{ m}/\text{分}$ で供給し、 150°C にて延伸した。その他の延伸条件及びヤーンの諸性質は以下に示す通りである。

実施例	室温 延伸比	120°C 延伸比	150°C 延伸比	全 延伸比	強力	セジニラス	伸び 率	破断までの仕事 GJ/m ²		
									g/デニール	g/デニール
536	-	8.3	2.25	18.7	128	2.3	1510	2.6	6	
537	-	8.5	2.5	21.8	116	3.0	1630	3.0	9	
538	-	8.3	2.75	22.8	108	3.0	1750	2.7	8	
539	-	8.3	3.0	24.9	107	3.1	1713	2.6	8	
540	2	6.8	2.0	27.2	95	3.0	1742	2.5	7	
541	2	6.8	2.25	30.6	84	3.4	1911	2.5	8	
542	2	6.8	2.5	34	75	3.2	1891	2.2	7	

実施例543-551

モジュラスが極度に大なるポリエチレンヤーン

ポリエチレン繊維のモジュラスを備える最高実験値は、ビー、ジー、バーヘム (P.J. Barham) 及びエー、ケラー (A. Keller), J. Poly. Sci., Polymer Letters ed. 17. 591 (1979) によるものと思われる。14.0 GPa (15879/d) なら値が、動的的方法 (dynamic meibab) でより 2.5 Hz 及び 0.06 s の変形にて測定されたが、この値は A.S.T.M. 法 D 2101 「ヤーン及ぶトウから採取された單一人造繊維の引張り性質」又は A.S.T.M. 法 D 2256 「单一ストランド法によるヤーンの破断荷重 (強さ) と伸び」にてなされる値の測定から期待される値より高いものであると思われる。後者の方法はここで報告するデータ採取のため使用された方法である。

以下の実施例は、1600 t/d を用いるモジュラス、場合によつては 2000 t/d を用いるモジュラスの新規ポリエチレンヤーンの説明につき、

説明するものである。斯かるポリエチレンの繊維及びヤーンは今日迄未知のものであつた。以下の実施例では、全てのヤーンは実施例 2 に記載のようにに開裂された 2.2.6 1V ポリエチレン約 6 重量% 硫酸から製造し、実施例 502 に記載のようにに延伸した。ヤーンは全て 2 段で延伸した。第 1 段延伸の速度は 12.0 °C、第 2 段延伸の速度は 150 °C であつた。16 フィラメントヤーンの幾つかの末端は延伸中に組合さつた。延伸条件及びヤーンの性質を以下に記す。

実施例	フィードー1		フィードー2		フィラメント 数	強力 g/ダイール	モジュラス g/ダイール	伸び %	破断までの仕事 GJ/m ³
	cm/分	延伸比 1	cm/分	延伸比 2					
単一構式									
543	25	1.5	100	2.25	48	39	1845	2.9	-
544	35	1.25	100	2.5	64	31	1952	2.6	8
545	35	1.05	100	2.75	48	31	1789	2.4	9
546	100	6.4	200	2.85	48	27	1662	2.5	8
単一乾式									
547	25	1.5	100	2.0	48	56	2109	2.5	13
548	25	1.5	100	2.0	48	52	2305	2.5	9
549	25	1.5	100	2.0	48	50	2259	2.3	8
550	25	1.5	100	1.87	48	35	2030	2.7	11
551	25	1.5	100	1.95	16	35	1953	3.0	8

実施例548及び550のヤーンのDIA分析

及び密度測定を行なつた。以下に記載の結果は、スミス及びレムストラがJ.Mat.Sci., 第15巻、505(1980)で報告した。145.5℃又はそれ以下の温度の单一ピークとは全く似つかぬ。2つののはつきり識別される駆点ピークを示している。

実施例	駆点	密度	気孔率%
548	147.155℃	9.77 g/cm ³	0
550	149.156℃	9.81 g/cm ³	0

実施例552-558

極度のモジュラスが大なるポリプロピレンヤーンこれまでに報告されたポリプロピレン材料(繊維又はその他の形状)のモジュラスの最高値は、チー、ウイリアムズ(T.Williams)、T.Mat.Sci., 6, 537(1971)によるものであると思われる。それらの値は固体状態の伸び試験に於けるもので、1.67 GPa(210 g/d)であつた。以下の実施例は、2.20 g/dを超えるモジュラス、場合により2.50 g/dを超えるモジュラスを有するプロピレン連続繊維の調製につき

説明するものである。

以下の実施例では、実施例2に記載のように調製した18 IVプロピレンのパラフィン油中で重量多浴液から、全ての繊維を調製した。実施例552-556では、出口径0.1 cm(0.040")、角度75°の単孔円錐ダイで調製を妨めた。浴槽温度は22.0℃であつた。浴槽物ポンプを用いて浴槽液を2.92 cm³/分に調節した。ダイ面から水急冷浴までの距離は7.6 cm(3インチ)であつた。ゲル繊維を、供給ロール速度2.5 cm/分にて留置シールした1.5 mの熱管に供給して一段張式延伸した。延伸繊維をTCTFE中で推出し、空気乾燥した。その他の条件及び延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

ゲル繊維延伸

実施例	各 取 組 度	温 度 ℃	延伸比	デニール	強 力 g/d	モ ジ ュ ラ ス g/d	伸 び %	破 断 までの 仕事 GJ/m ³
552	432	139	10	3.3	13.0	298	15.8	2.1
553	432	138	10	3.4	13.0	259	18.3	2.5
554	317	140	5	4.5	11.2	262	19.9	2.0
555	317	140	10	5.1	11.0	220	19.6	2.2
556	317	150	10	6.1	8.8	220	29.8	2.9

実施例5 5.6の繊維のDTA分析結果では、第1融点は17.0-17.1°Cであり、更に高い融点は17.3°C、17.9°C及び18.5°Cであつた。この初期重合物の融点は16.6°Cである。これらの繊維のモジュラスは、以前に報告された最高値を実質的に超えるものである。

実施例5 5.7及び5.8では、1.6孔×1mm(0.040インチ)毛細管ダイにてヤーンを紡糸した。熱収縮度は2.23°C、筋糸速度は $2.5\text{cm}^3/\text{分}\cdot\text{孔}$ でアーマメントであつた。ダイ面から水浴槽浴までの距離は7.6cm(3インチ)であり、巻取速度は4.50cm/分であつた。ゲールヤーンに2段の「直一偏」式延伸を施した。第1段延伸は14.0°C、供給速度3.5cm/分にて行ない、第2段延伸は16.9°C、供給速度1.0cm/分及び延伸比1.25/1にて行なつた。その他の延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

第1段	強力	モジュラス	伸び	破断まで		
実施例	延伸比	ゲール	g/d	g/d	%	GJ/m ³
5.57	9.5	4.77	1.0	3.68	6.8	14
5.58	9.0	4.05	1.0	3.76	5.7	13

これらのヤーンのモジュラスは、以前に報告された最高値を実質的に超えるものである。

4. [界面の簡単な説明]

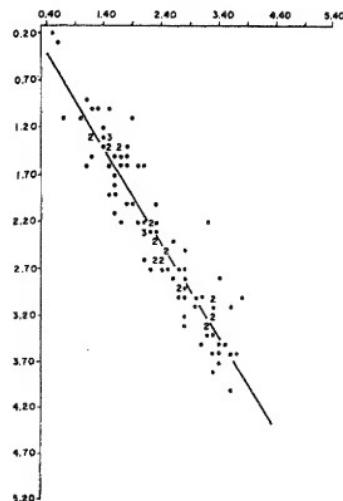
第1図は、本発明の実施例5-9.9にて測定したポリエチレン繊維の強力強度を、実施例に示す方法にて計算した値に対してプロットしたグラフである。数字は多直点を示す。

第2図は、本発明にて測定したポリエチレン繊維の強力を、一定温度14.0°Cでの重合物强度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第3図は、本発明にて測定したポリエチレン繊維の強力を、一定重合物强度4.0での延伸温度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第4図は、本発明にて測定したポリエチレ

FIG. 1



ン繊維の強力を、引張りモジュラスに対してプロットしたグラフである。

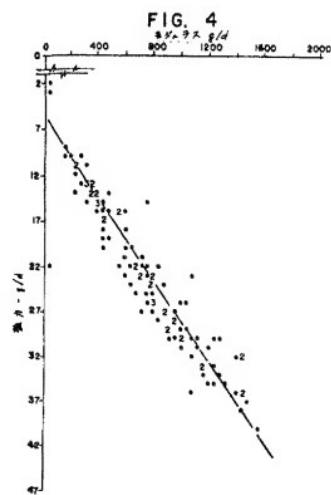
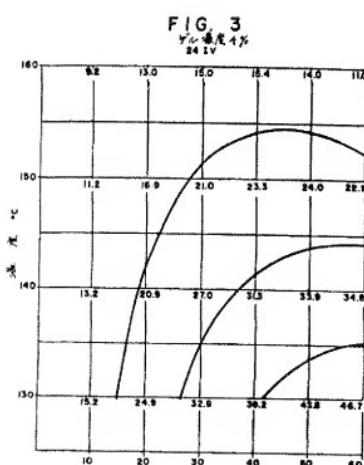
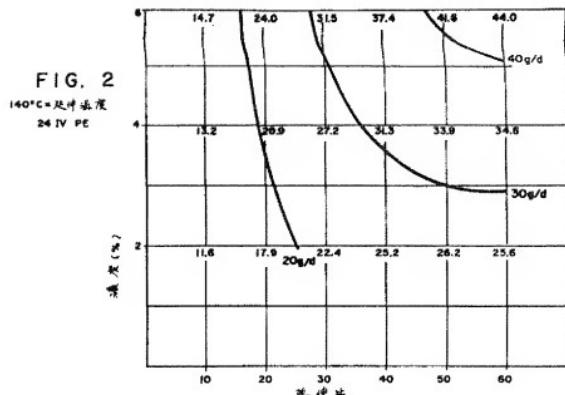
第5図は、本発明の第一方法基準の概要図である。

第6図は、本発明の第二方法基準の概要図である。

第7図は、本発明の第三方法基準の概要図である。

特許出願人 アライド・コーポレーション

代理人 井理士 清茂善三
(外2名)



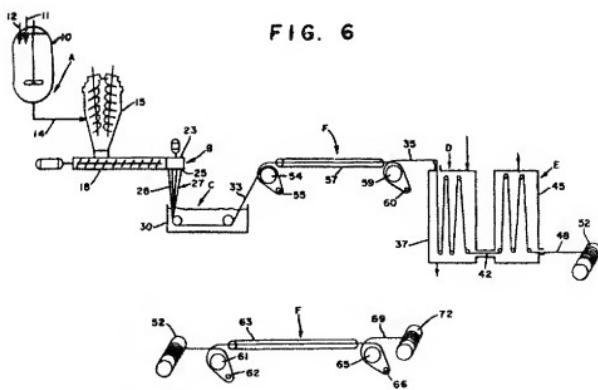
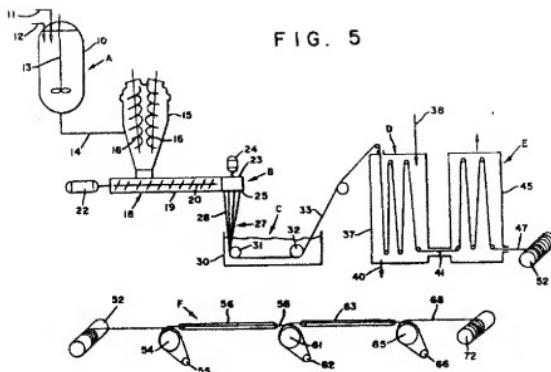
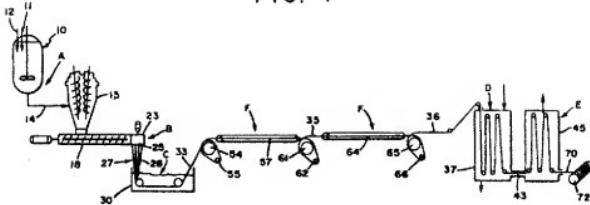


FIG. 7



手帳補正書(方式)

昭和57年7月10日

特許庁長官 若杉和夫

1. 事件の表示

昭和57年特許第 73297号

2. 製品の名称

高強度、高モルラス性結晶性熱可塑性物質
製造方法及び新規製品名ニ織維

3. 補正をする者

事件との關係 出願人

住所

島崎アライ、コボルゲン

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手ビル 206号室 三酒總
氏名 (2770) 井理士 勝 桂 基 三酒總

5. 補正命令の日付 昭和57年7月27日(発送日)

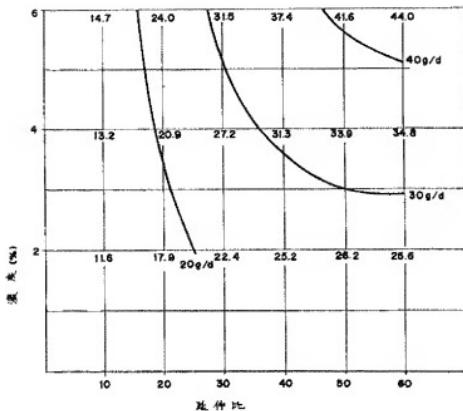
6. 補正の対象

説明文字を削除 57.8.11 四面(2-3回)
特許庁上級審査官

7. 補正の内容

別紙付添

第2図



第3図

